

Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Sedimentação magnética de nanopartículas e estudo
das propriedades físicas de fluidos magnéticos**

Fernando Mendes Lucas de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Paulo César de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. Kalil Skeff Neto

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Física.

Brasília – DF

Maio de 2013

*“Toda e qualquer jornada, por mais longa e cansativa que pareça, um dia
termina...”*

Dedico este trabalho aos meus pais, seu Waldir e dona Maria, exemplos de vida, garra e determinação. Exemplos que miro minha vida e, quem sabe um dia, desejo me tornar, ao menos, parecido.

Agradecimentos

Este estudo é fruto de uma longa jornada traçada com o apoio de várias pessoas. É humildemente que presto minha gratidão a estas pessoas que permitiram que esse percurso fosse, no mínimo, o mais bem acompanhado possível. Agradeço:

A Deus por tudo que tenho e pela fé que me mantém sempre de pé.

Aos meus amados pais por serem à base da minha sustentação, exemplo de vida, detentores da minha mais profunda gratidão e admiração. Pessoas a quem devo tudo que sou e dos meus de um profundo poço de compreensão e paciência.

A minha querida irmã pela amizade, pelos conselhos e companhia.

A minha família como um todo: avós, tios, afilhada e primos.

Aos meus “irmãos” de trabalho durante toda minha jornada de UnB: Samuel, Elói, Patrícia, Ana Paula, Leandro e Clever pela ajuda, companheirismo e paciência devotados durante as muitas horas de laboratório.

Aos meus amigos/colegas de mestrado e doutorado: Márcio, Juliano, Eliane, Camila's (Baiana e Letti), Juan (João Henrique), André o bombeiro, Regina, Priscilla, Deime, Leandro Belo, Thyago, Trufini, Rede, Queila, Nádia e Alisson pela amizade e pelas horas de conversa fiada nos corredores e os sufocos superados juntos ao longo do doutorado.

Ao meu orientador prof. Paulo César pelo apoio e confiança depositados no meu trabalho. E pelos incentivos a minha formação desde a iniciação científica até a conclusão do doutorado.

Ao meu co-orientador: prof. Kalil pela amizade, paciência, pelos ensinamentos, discussões e experiências propiciadas. Quem é responsável por boa parte dos meus conhecimentos acadêmicos e pela conclusão desta tese.

Ao prof. Paulo Souza pelas muitas horas demandadas no desenvolvimento do software usado no trabalho, pela plena disponibilidade em ajudar e por muitas conversas esclarecedoras.

Aos Meus amigos da longa jornada e dos momentos de felicidade e tristeza: Gabi, Venturin, Dinei, Paula, Carlão, Jonatas, Baiano, Leo, Lucas e minha nova família do Detran.

Ao suporte e amostras fornecidas pelo Laboratório de Manipulação de Amostra -UnB, na pessoa do amigo Marcelo Parise.

A orientanda Kely Lopes e sua orientadora Prof. Patrícia Sartoratto do Instituto de Química da UFG pelas amostras fornecidas para este estudo.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão por proporcionar as micrografias utilizadas nesse trabalho.

E ao CNPq pela bolsa de Doutorado.

Resumo

Nessa Tese de Doutorado foram desenvolvidos e avaliados dois aparatos experimentais capazes de medir importantes propriedades de fluidos magnéticos.

O primeiro deles é baseado em uma balança analítica. Com o aparato experimental proposto foi possível obter, a partir da medida da variação da massa aparente, características da amostra tais como: tamanho médio de aglomerados, fração de aglomerados e tempo característico para a sedimentação forçada dos aglomerados.

O segundo aparato proposto é uma variação óptica do primeiro. O equipamento foi adaptado de maneira a obtermos os mesmos parâmetros obtidos nos estudos a partir da balança analítica, porém analisando a reflexão óptica da amostra a partir da imagem capturada por uma câmera.

Para avaliar os equipamentos, os resultados experimentais obtidos a partir dos mesmos e os modelos teóricos propostos, foi feito um estudo utilizando-se três amostras distintas de fluidos magnéticos. Foram utilizada duas amostras de magnetita recobertas com ácido cítrico (com diâmetros médios de 9,05 nm e 8,50 nm) e uma terceira amostra com partículas de maghemita, com diâmetro médio de 7,10 nm, encapsuladas em Dextran (em torno de 7 partículas), formando um compósito.

Os dados obtidos a partir dessas novas técnicas foram comparados com dados obtidos por meio de técnicas convencionais – Birrefringência Magnética Estática; Magnetização e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados foram discutidos qualitativa e quantitativamente.

Durante a etapa de análise qualitativa dos resultados consideramos a necessidade e a importância de avaliar o processo de sedimentação em função do tempo, quando a amostra é submetida a um gradiente de campo magnético. Nessa fase, a partir do protocolo de medidas, foi observado que é possível obter uma amostra com diâmetro médio de 7,97 nm partindo de uma amostra com diâmetro médio de 9,05 nm. Observa-se a importância da cautela na análise dos dados de Birrefringência devido ao intervalo de concentração da amostra.

Na análise quantitativa são apresentados os modelos teóricos para as duas técnicas, variações de montagem, estudos de repetitividade do sistema e a automação da aquisição dos

dados. Do ajuste dos dados experimentais da massa aparente observamos parâmetros semelhantes aos parâmetros obtidos pela Birrefringência, como número médio de aglomerados, sendo a origem das diferenças dos demais parâmetros discutidas.

Foram feitas estimativas do tempo típico de sedimentação a partir da massa aparente para uma das amostras de magnetita e para a amostra de maghemita. Observou-se que os tempos típicos para os mesmos tipos de aglomerados são da mesma ordem de grandeza.

Medidas simultâneas da variação da massa aparente e da intensidade luminosa refletida foram realizadas para uma das amostras recobertas com citrato. Do ajuste dos dados experimentais, utilizando-se os respectivos modelos, encontram-se parâmetros muito semelhantes, a exemplo da fração de monômeros na amostra, 38,8% e 37,7%, via massa aparente e intensidade luminosa refletida, respectivamente.

O tempo típico de sedimentação para os aglomerados, utilizando-se as duas técnicas, também foi estimado. Os valores ajustados foram todos da mesma ordem de grandeza, a exemplo de dímeros: $2,1 \times 10^5$ s via massa aparente e $3,7 \times 10^5$ s via luz refletida, ratificando assim a importância e a aplicabilidade das técnicas propostas.

Palavras-Chaves: Nanopartículas magnéticas, Fluidos magnéticos, Magnetização, Birrefringência magnética estática, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Balança analítica, Sedimentação, Separação magnética de nanopartículas.

Abstract

In this Thesis we developed two experimental apparatus able to assess important properties of magnetic fluids.

The first experiment is based on an analytical balance. The proposed experimental apparatus can be used to assess, from the apparent mass variation measurement, important properties of magnetic fluids, as for instance average cluster's size, cluster's fraction, and the typical sedimentation time of clusters under forced condition.

The second proposed apparatus is an optical variation of the first. The equipment has been adapted to assess the same parameters obtained in the analytical balance set up, but now analyzing the reflected light from the sample image captured with a camera.

To evaluate the equipments and their experimental data, a study using three different magnetic fluids samples was developed. Two citric acid coated samples based on magnetite was used (with mean particle diameters of 9.05 nm and 8.50 nm) and a third sample based on maghemite nanoparticles (mean particle diameter of 7.10 nm) encapsulated within Dextran forming a composite (with approximately 7 particles per cluster).

Data obtained from these new techniques were compared with data obtained by conventional techniques - Static Magnetic Birefringence; Magnetization, and Transmission Electron Microscopy. The results were qualitatively and quantitatively discussed.

While performing the qualitative analysis the necessity and importance of evaluating the time dependence of the sedimentation process under the action of a gradient of magnetic field was considered. At that stage, from the measurement protocol used, it was observed that a sample with mean particle diameter of 7.97 nm was obtained starting with a sample with

mean particle diameter of 9.05 nm. It was noticed the importance of a careful analysis of the birefringence data due to the sample concentration range.

In the quantitative analysis theoretical models for both techniques, setup variations, repeatability study, and data acquisition automation were presented. The apparent mass data fitting provided similar parameters as compared to the birefringence analyses, such as clusters average number. Parameters differences were also discussed.

Simultaneous measurements of the apparent mass change and reflected light intensity were performed for one of the samples coated with citric acid. The obtained parameters from the experimental data fitting, using the corresponding models, are very similar, such as the fraction of monomers in the sample; 38.8% and 37.7% from apparent mass and reflected light, respectively.

The typical sedimentation time, using both techniques, has also been estimated. The adjusted values were all of the same order of magnitude, as for instance the dimer sedimentation time: 2.1×10^5 s from apparent mass and 3.7×10^5 s from reflected light, thus confirming the importance and applicability of the proposed techniques.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Magnetic fluids, Magnetization, Static magnetic birefringence, Transmission electron microscopy, Analytical balance, Sedimentation, Magnetic nanoparticles separation.

Índice

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DE SÍMBOLOS	XX
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	4
FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	4
2.1 HISTÓRICO	4
2.2 TIPOS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS	5
2.2.1 <i>Fluidos magnéticos iônicos</i>	5
2.2.2 <i>Fluidos magnéticos surfactados</i>	6
2.2.3 <i>Fluidos magnéticos híbridos ou iônico-surfactado</i>	7
2.3 SÍNTESE DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	8
2.3.1 <i>Redução do tamanho</i>	9
2.3.2 <i>Coprecipitação</i>	10
2.4 ESTABILIDADE COLOIDAL	11
2.4.1 <i>Força gravitacional e movimento browniano</i>	11
2.4.2 <i>Interação magnética</i>	12
2.4.3 <i>Interação estérica</i>	12
2.4.4 <i>Interação de dipolos oscilantes (van der Waals)</i>	13
2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	14
2.5.1 <i>Monodomínio magnético</i>	14
2.5.2 <i>Tipos de ordenamento magnético</i>	14

2.6 APLICAÇÕES DOS FMs	17
2.6.1 Engenharia de materiais.....	17
2.6.2 Aplicações Biológicas e Biomédicas.....	21
2.6.3 Necessidades comuns às aplicações.....	23
CAPÍTULO 3	25
MÉTODOS E TÉCNICAS.	25
3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	25
3.1.1 Origem da MET.....	26
3.1.2 Princípios básicos do microscópio e da formação da imagem.....	26
3.1.3 Distribuição dos diâmetros	28
3.2 BIRREFRINGÊNCIA MAGNÉTICA ESTÁTICA (BME).....	29
3.2.1 Birrefringência óptica	29
3.2.2 Origem e modelos de BME.....	31
3.2.3 Obtenção dos dados de BME	37
3.3 MAGNETIZAÇÃO	39
3.3.1 Magnetização em FMs	39
3.3.2 Modelo Utilizado.....	40
CAPÍTULO 4	43
AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES.....	43
4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS	43
4.1.1 Parâmetros das amostras-mãe.....	44
CAPÍTULO 5	50
RESULTADOS E DISCUSSÕES: ANÁLISE QUALITATIVA	50
5.1 SEDIMENTAÇÃO MAGNÉTICA: MÉTODO DA FORÇA	50
5.1.1 Histórico do uso de balanças no magnetismo	51
5.1.2 Descrição do sistema da balança analítica magnética.....	51
5.2 ANÁLISE QUALITATIVA DOS DADOS INICIAIS	53

5.2.1 Resultados preliminares da massa aparente.....	56
5.2.2 Resultados preliminares de Birrefringência	57
5.2.3 Resultados de MET.....	60
CAPÍTULO 6	68
RESULTADOS E DISCUSSÕES: ANÁLISE QUANTITATIVA	68
6.1 AVALIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA MKa.....	68
6.2 MODELO, SISTEMATIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DO EXPERIMENTO.....	73
6.2.1 Automatização do equipamento	73
6.2.2 Modelo teórico para a massa aparente em FM.....	74
6.2.3 Repetitividade e mudança de imãs.....	79
6.3 ESTUDO DE SEDIMENTAÇÃO POR MEIO DA MASSA APARENTE	84
6.3.1 Comparação da técnica de sedimentação com a BME.....	90
6.4 SEDIMENTAÇÃO MAGNÉTICA: UMA ABORDAGEM ÓPTICA	92
6.4.1 Aparato experimental para observação da luz refletida	93
6.4.2 Modelo teórico para o sistema óptico	97
6.4.3 Análise dos dados da <i>ma</i> e <i>iR</i>	100
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	106
REFERÊNCIAS	109
ANEXO	115
TRABALHOS SUBMETIDOS E PUBLICADOS.....	115

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 DIAGRAMA DE FLUIDO IÔNICO, ONDE AS SETAS INDICAM O VETOR MOMENTO MAGNÉTICO DAS PARTÍCULAS E OS SINAIS, A DENSIDADE DE ÍONS ADSORVIDOS E EM SOLUÇÃO.	6
FIGURA 2.2 DIAGRAMA DE FLUIDO SURFACTADO, ONDE AS SETAS INDICAM O VETOR MOMENTO MAGNÉTICO DAS PARTÍCULAS E É ADSORVIDA UMA CAMADA MOLECULAR A SUA SUPERFÍCIE PARA ATINGIR A ESTABILIDADE.	6
FIGURA 2.3 DIAGRAMA DE FLUIDO HÍBRIDO ONDE AS SETAS INDICAM O VETOR MOMENTO MAGNÉTICO DAS PARTÍCULAS E É ADSORVIDA UMA BICAMADA MOLECULAR A SUA SUPERFÍCIE PARA ATINGIR A ESTABILIDADE, QUE É CONSEGUIDA VIA REPULSÃO ESTÉRICA E ELETROSTÁTICA.....	7
FIGURA 2.4 SÍNTESE POR REDUÇÃO DE TAMANHO.	9
FIGURA 2.5 SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO.....	10
FIGURA 2.6 INTERAÇÃO ENTRE DIPOLOS SEPARADOS A UMA DISTÂNCIA r	12
FIGURA 2.7 CORTE TRANSVERSAL DE UM AMORTECEDOR COM FM, À DIREITA, E SEU ESQUEMA FUNCIONAMENTO, À ESQUERDA (MAGNERIDE, 2008). AO SER GERADA UMA CORRENTE NA BOBINA DO PISTÃO SURGE UM CAMPO MAGNÉTICO PERPENDICULAR À DIREÇÃO DE FLUXO DO FM, O QUE POR SUA VEZ MODIFICA VISCOSIDADE DO FLUIDO E O GRAU DE AMORTECIMENTO.	19
FIGURA 2.8 À DIREITA, GRÁFICO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA APLICADA DE UM ALTO-FALANTE COM E SEM FM E ESQUEMA DE UM ALTO-FALANTE COM FLUIDO MAGNÉTICO, À ESQUERDA (ODENBACH, 2003).	20
FIGURA 3.1 MICROGRAFIA TÍPICA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	27
FIGURA 3.2 NA FIGURA (B) OBSERVA-SE A IMAGEM DUPLA ENQUANTO NA (A) E (C) E POSSÍVEL OBSERVAR, COM A AJUDA DE UM POLARIZADOR, O FEIXE ORDINÁRIO E O EXTRAORDINÁRIO, RESPECTIVAMENTE (OLYMPUS®).	30
FIGURA 3.3 CRIO-MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO. NA FIGURA A) MICROGRAFIA É A CAMPO NULO, ENQUANTO B) NO CAMPO DE SATURAÇÃO (BUTTER, ET AL., 2003).	31
FIGURA 3.4 SINAL DE BIRREFRINGÊNCIA NORMALIZADO PARA DUAS AMOSTRAS DE NiFe_2O_4 COM CONCENTRAÇÕES DIFERENTES (2.54x10 ¹⁶ e 7.63x10 ¹⁶ part/cm – 3). O GRÁFICO INSERIDO REPRESENTA O SINAL DE BME EM FUNÇÃO DE H^2 A BAIXOS CAMPOS (SKEFF NETO, ET AL., 2001).....	35
FIGURA 3.5 DIAGRAMA DO APARATO UTILIZADO NA MEDIDA DE BIRREFRINGÊNCIA MAGNETO-ÓPTICA.	37

FIGURA 4.1 MICROGRAFIA DA AMOSTRA MCIT.....	45
FIGURA 4.2 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DO CONJUNTO DE MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MCIT.....	46
FIGURA 4.3 MICROGRAFIA DA AMOSTRA MKA.....	46
FIGURA 4.4 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DO CONJUNTO DE MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MKA.....	47
FIGURA 4.5 MICROGRAFIA DA AMOSTRA MDEX.....	48
FIGURA 4.6 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DO CONJUNTO DE MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MDEX.....	48
FIGURA 5.1 ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL DO EQUIPAMENTO BASEADO NA BALANÇA ANALÍTICA. O SISTEMA É PROJETADO DE MANEIRA QUE IMÃ E SEU SUPORTE SÃO DISPOSTOS SOBRE O PRATO DA BALANÇA E, POR MEIO DE UM SUPORTE, A AMOSTRA E O PORTA-AMOSTRAS SÃO POSICIONADAS ACIMA DO IMÃ, SEM QUE HAJA CONTATO ENTRE ELES.....	52
FIGURA 5.2 GRÁFICO DA MASSA APARENTE DETECTADA PELO SISTEMA VERSUS A MASSA REAL DA AMOSTRA PADRÃO DE FERRITA DE COBALTO. RESULTADO QUE COMPROVA LINEARIDADE DO SISTEMA.....	53
FIGURA 5.3 DIAGRAMA DO PROTOCOLO DE MEDIÇÃO UTILIZADO NA AMOSTRA MCIT.....	54
FIGURA 5.4 DADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES DA MASSA APARENTE PARA DILUIÇÕES DA AMOSTRA MCIT . ONDE OBSERVAMOS UMA REDUÇÃO DO MÓDULO DO VALOR INICIAL DA MASSA APARENTE, E DA SUA VARIAÇÃO, EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA DILUIÇÃO.....	56
FIGURA 5.5 DADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES DE BME PARA DILUIÇÕES DA AMOSTRA MCIT. EM A) OBSERVAMOS O TRECHO EM QUE HÁ UM AUMENTO DO VALOR DA BIRREFRINGÊNCIA NA SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA DILUIÇÃO, BEM COMO O COMPORTAMENTO SENOIDAL DO SINAL PARA AS AMOSTRAS COM MAIOR CONCENTRAÇÃO. EM B) OBSERVAMOS O TRECHO ONDE O AUMENTO DA DILUIÇÃO ACARRETA UMA REDUÇÃO DO SINAL NA SATURAÇÃO.....	58
FIGURA 5.6 VARIAÇÃO DO SINAL DA BME A 4kOE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (OBTIDA A PARTIR DA DILUIÇÃO VOLUMÉTRICA), EM TERMOS PERCENTUAIS DA AMOSTRA MÃE (ONDE O PONTO COM CONCENTRAÇÃO A 100% É A AMOSTRA MÃE E O PONTO COM 50% É A AMOSTRA 1:2).....	59
FIGURA 5.7 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCIT 1:1. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	60
FIGURA 5.8 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCIT 1:1,2. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	61
FIGURA 5.9 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCIT 1:1,6. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	61

FIGURA 5.10 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:2. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	62
FIGURA 5.11 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:4. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	62
FIGURA 5.12 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:6. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	63
FIGURA 5.13 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:8. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	63
FIGURA 5.14 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:10. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	64
FIGURA 5.15 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:12. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	64
FIGURA 5.16 HISTOGRAMA GERADO A PARTIR DA AMOSTRA MCit 1:14. NO DETALHE OBSERVAMOS UMA MICROGRAFIA DA RESPECTIVA AMOSTRA.....	65
FIGURA 5.17 VARIAÇÃO DO DIÂMETRO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL DA AMOSTRA MÃE OBTIDA A PARTIR DA DILUIÇÃO VOLUMÉTRICA ADOTADA NO PROTOCOLO DE MEDIÇÃO. ONDE O PONTO COM CONCENTRAÇÃO A 100% É A AMOSTRA MÃE E O A 50% É A AMOSTRA 1:2.	66
FIGURA 6.1 DADOS EXPERIMENTAIS DE MAGNETIZAÇÃO PARA A AMOSTRA MKA À 300 K NO TRECHO DE -2 KOE A +2 KOE. ONDE, PRATICAMENTE, NÃO HÁ HISTERESE DAS CURVAS DE DECRÉSCIMO DE CAMPO (VERMELHO) E AUMENTO DE CAMPO (AZUL). ...	69
FIGURA 6.2 DADOS EXPERIMENTAIS DE MAGNETIZAÇÃO PARA A AMOSTRA MKA À 5 K NO TRECHO DE -2 KOE A +2 KOE. ONDE OBSERVAMOS A HISTERESE DAS CURVAS DE DECRÉSCIMO DE CAMPO (VERMELHO) E AUMENTO DE CAMPO (AZUL).	69
FIGURA 6.3 AJUSTE DA MAGNETIZAÇÃO DO TRECHO X DA AMOSTRA MKA À 5 K NORMALIZADA PELO VALOR DE SATURAÇÃO E SUAS CONTRIBUIÇÕES AO SINAL TOTAL. EM PONTILHADO OBSERVAMOS A CONTRIBUIÇÃO DE AGLOMERADOS DO TIPO A E TRACEJADO OBSERVAMOS A CONTRIBUIÇÃO DE AGLOMERADOS DO TIPO B PARA O SINAL TOTAL DA MAGNETIZAÇÃO	71
FIGURA 6.4 AJUSTE DA MAGNETIZAÇÃO DO TRECHO X DA AMOSTRA MKA À 5 K NORMALIZADA PELO VALOR DE SATURAÇÃO E O PRODUTO DAS FUNÇÕES DE INTERAÇÃO E DE DISTRIBUIÇÃO EM TORNO DO CAMPO DE ANISOTROPIA. ONDE OBSERVAMOS AS DIFERENÇA ENTRE AS FUNÇÕES DE INTERAÇÃO PARA OS AGLOMERADOS DO TIPO A E DO TIPO B, RESPECTIVAMENTE, EM PONTILHADO E TRACEJADO.....	71

FIGURA 6.5 VARIAÇÃO DO CAMPO COERCIVO INTRÍNSECO, H_{ci} , E DA NATUREZA MAGNÉTICA DA NANOPÁRÍCULA EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO (CULLITY, ET AL., 2009).....	72
FIGURA 6.6 ESQUEMA DO SISTEMA ADAPTADO COM O COMPUTADOR.....	73
FIGURA 6.7 JANELA DE TRABALHO DO SOFTWARE DESENVOLVIDO. A ESQUERDA TEMOS OS BOTÕES DE COMANDO E OS CAMPOS DE DEFINIÇÃO DAS JANELAS DE MEDIDA. À DIREITA OBSERVAMOS UMA MEDIDA TÍPICA DE UMA AMOSTRA DE FM ($\gamma - Fe2O3$).	74
FIGURA 6.8 ESBOÇO DA INTERAÇÃO IMÃ AMOSTRA.....	75
FIGURA 6.9 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MUDANÇA DE APARÊNCIA VISUAL DE UMA AMOSTRA DE FM COM O TEMPO DEVIDO AO GRADIENTE DE CAMPO MAGNÉTICO. COM A EVOLUÇÃO DO TEMPO O FLUIDO TENDE A CONCENTRAR NA PARTE INFERIOR DO PORTA AMOSTRAS VARIANDO O VALOR OBSERVADO NA BALANÇA.	76
FIGURA 6.10 DADOS DA MASSA APARENTE DA AMOSTRA MKa NA CONFIGURAÇÃO COM O IMÃ NA CONFIGURAÇÃO 10x5, MEDIDOS NOS DIAS 0 E 25 DIAS APÓS. OBSERVA-SE UMA PEQUENA VARIAÇÃO DO SINAL TOTAL, A MAIOR, PARA AMOSTRA MEDIDA 25 DIAS APÓS A PRIMEIRA MEDIDA.....	80
FIGURA 6.11 DADOS DA MASSA APARENTE DA AMOSTRA MKa NA CONFIGURAÇÃO COM O IMÃ NA CONFIGURAÇÃO 15x5, MEDIDOS NOS DIAS 0 E 25 DIAS APÓS. OBSERVA-SE UMA PEQUENA VARIAÇÃO DO SINAL TOTAL, A MAIOR, PARA AMOSTRA MEDIDA 25 DIAS APÓS A PRIMEIRA MEDIDA.....	80
FIGURA 6.12 DADOS DA MASSA APARENTE DA AMOSTRA MKa NAS CONFIGURAÇÕES DE IMÃS 10x5 E 15x5 MEDIDAS NO DIA 0. OBSERVA-SE O AUMENTO DO VALOR DO MÓDULO DA MASSA APARENTE INICIAL PARA A CONFIGURAÇÃO 15x5.	82
FIGURA 6.13 DADOS DA MASSA APARENTE DA AMOSTRA MKa NAS CONFIGURAÇÕES DE IMÃS 10x5 E 15x5 MEDIDAS 25 DIAS APÓS A MEDIDA INICIAL. OBSERVA-SE O AUMENTO DO VALOR DO MÓDULO DA MASSA APARENTE INICIAL PARA A CONFIGURAÇÃO 15x5.	82
FIGURA 6.14 MASSA APARENTE PARA A AMOSTRA MKa EM FUNÇÃO DO TEMPO. OBSERVA-SE A PRESENÇA DE MONÔMEROS, DÍMEROS E AGLOMERADOS COM 26 PARTÍCULAS.....	85
FIGURA 6.15 MASSA APARENTE PARA A AMOSTRA MDEX EM FUNÇÃO DO TEMPO. OBSERVA-SE A PRESENÇA DE MONÔMEROS, DÍMEROS E AGLOMERADOS COM 7 PARTÍCULAS.....	85
FIGURA 6.16 MASSA APARENTE PARA A AMOSTRA MKa EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA TEMPOS PEQUENOS. ONDE SE OBSERVA QUE PARA O INÍCIO DA MEDIDA A PRINCIPAL CONTRIBUIÇÃO É DEVIDA A GRANDES AGLOMERADOS. NOTA-SE TAMBÉM A VALIDADE DA APROXIMAÇÃO LINEAR PARA PEQUENOS ARGUMENTOS.....	87

FIGURA 6.17 MASSA APARENTE PARA A AMOSTRA MDEX EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA TEMPOS PEQUENOS. ONDE SE OBSERVA QUE PARA O INÍCIO DA MEDIDA A PRINCIPAL CONTRIBUIÇÃO É DEVIDA A GRANDES AGLOMERADOS. NOTA-SE TAMBÉM A VALIDADE DA APROXIMAÇÃO LINEAR PARA PEQUENOS ARGUMENTOS.....	87
FIGURA 6.18 EXTRAPOLAÇÃO DO TEMPO TÍPICO DE SEDIMENTAÇÃO (tQs) PARA A AMOSTRA MKA. ONDE OBSERVAMOS UM TEMPO TÍPICO AJUSTADO DE $t1s \cong 3,0 \times 10^7$ S PARA MONÔMEROS, $t2s \cong 2,1 \times 10^6$ S PARA DÍMEROS E $t26s \cong 4,9 \times 10^3$ S PARA AGLOMERADOS COM 26 PARTÍCULAS.	88
FIGURA 6.19 EXTRAPOLAÇÃO DO TEMPO TÍPICO DE SEDIMENTAÇÃO (tQs) PARA A AMOSTRA MDEX. ONDE OBSERVAMOS UM TEMPO TÍPICO AJUSTADO DE $t1s \cong 9,8 \times 10^6$ S PARA MONÔMEROS, $t2s \cong 4,0 \times 10^5$ S PARA DÍMEROS E $t7s \cong 1,4 \times 10^5$ S PARA AGLOMERADOS COM 7 PARTÍCULAS.	89
FIGURA 6.20 BME PARA A AMOSTRA MÃE MKA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO. ONDE FOI OBSERVADO A PRESENÇA DE DÍMEROS E AGLOMERADOS COM 27 PARTÍCULAS.....	91
FIGURA 6.21 BME PARA A AMOSTRA MÃE MDEX EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO. ONDE FOI OBSERVADO A PRESENÇA DE DÍMEROS E AGLOMERADOS COM 27 PARTÍCULAS.....	91
FIGURA 6.22 A) ESQUEMA DA DISPOSIÇÃO DO PORTA-AMOSTRAS COM RELAÇÃO AO IMÃ E DAS COMPONENTES DA FORÇA MAGNÉTICA. EM B) OBSERVAMOS UMA IMAGEM DA LÂMINA DO PORTA-AMOSTRAS, CAPTURADA PELA CÂMERA, PARA GRANDES INTERVALOS DE MEDIÇÃO.	93
FIGURA 6.23 EVOLUÇÃO DO ASPECTO TÍPICO DE UMA AMOSTRA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE A) ATÉ F). ONDE SE PASSAM, EM TORNO DE, 5 DIAS ENTRE A IMAGEM A) E A IMAGEM F).	94
FIGURA 6.24 REGIÕES DE OBSERVAÇÃO DA INTENSIDADE DE LUZ REFLETIDA, A ESQUERDA, E AS RESPECTIVAS REFERÊNCIAS, A DIREITA.	95
FIGURA 6.25 JANELA DE TRABALHO DO SOFTWARE DESENVOLVIDO PARA MEDIDAS SIMULTÂNEA DE MASSA APARENTE E LUZ REFLETIDA	96
FIGURA 6.26 DADOS EXPERIMENTAIS DA MASSA APARENTE E INTENSIDADE LUMINOSA REFLETIDA NA BANDA DO VERMELHO (NEGATIVO), AMBAS NORMALIZADAS AO VALOR DE SATURAÇÃO E OBTIDAS SIMULTANEAMENTE POR MEIO DO SOFTWARE.	97
FIGURA 6.27 AJUSTE PARA ma DA AMOSTRA MKA DILUÍDA A 1:4 NA MONTAGEM ÓPTICA, EM QUE OS DADOS ESTÃO DISPOSTOS DESCONTANDO A CONTRIBUIÇÃO INICIAL, mi . OBSERVA-SE A PRESENÇA DE MONÔMEROS, DÍMEROS E AGLOMERADOS COM 34 PARTÍCULAS.	100

FIGURA 6.28 AJUSTE PARA iR DA AMOSTRA MKA DILUÍDA A 1:4, EM QUE OS DADOS ESTÃO DISPOSTOS DESCONTANDO A CONTRIBUIÇÃO INICIAL, i_i . OBSERVA-SE A CONTRIBUIÇÃO PARA A VARIAÇÃO DA LUZ REFLETIDA DE MONÔMEROS, DÍMEROS E PARTÍCULAS COM 33 AGREGADOS	101
FIGURA 6.29 TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO PARA A AMOSTRA MKA DILUÍDA A 1:4, ESTIMADO A PARTIR DA MASSA APARENTE. EM QUE O TEMPOS TÍPICOS DE SEDIMENTAÇÃO AJUSTADOS É DE $4,9 \times 10^6$ S PARA MONÔMEROS, $2,1 \times 10^5$ S PARA DÍMEROS E $3,9 \times 10^3$ S PARA AGLOMERADOS COM 34 PARTÍCULAS.	102
FIGURA 6.30 TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO PARA A AMOSTRA MKA DILUÍDA A 1:4, ESTIMADO A PARTIR DO ÍNDICE DE REFLEXÃO. EM QUE O TEMPOS TÍPICOS DE SEDIMENTAÇÃO AJUSTADOS É DE $2,4 \times 10^6$ S PARA MONÔMEROS, $3,7 \times 10^5$ S PARA DÍMEROS E $4,5 \times 10^3$ S PARA AGLOMERADOS COM 33 PARTÍCULAS.	103
FIGURA 6.31 COMPARAÇÃO DE DADOS E AJUSTES DAS TÉCNICAS DA MONTAGEM ÓPTICA PARA A AMOSTRA MKA (1:4) UMA VEZ APLICADO OS MODELOS PROPOSTOS.	104

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 ORDENAMENTOS MAGNÉTICOS.	15
TABELA 4.1 PARÂMETROS DAS AMOSTRAS UTILIZADAS	49
TABELA 5.1: DADOS DO AJUSTE DOS DIÂMETROS.....	65
TABELA 6.1 PARÂMETROS DE AJUSTE PARA O TRECHO X DA AMOSTRA MKA	72
TABELA 6.2 AJUSTES DA AMOSTRA MKA PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE IMÃS E PARA DIAS DIFERENTES DE MESMA MEDIDA .	83
TABELA 6.3 PARÂMETROS AJUSTADOS PARA AS AMOSTRAS MKA E MDEX	86
TABELA 6.4 PARÂMETROS AJUSTADOS PARA AS CURVAS DE BME	92
TABELA 6.5 PARÂMETROS DOS AJUSTES PARA <i>ma</i> E <i>iR</i> , SEGUNDO OS RESPECTIVOS MODELOS.....	101
TABELA 6.6 TEMPOS DE SEDIMENTAÇÃO PARA A AMOSTRA MKA	103

Lista de símbolos

δn_0	Birrefringência característica de uma partícula na suspensão;
Δn_s	Birrefringência de saturação;
Δn	Birrefringência;
h_c	Campo coercivo devido à interação entre partículas no aglomerado;
H_{ci}	Campo coercivo intrínseco da partícula;
H_c	Campo coercivo;
H_Q^M	Campo de anisotropia modal para aglomerados com Q partículas;
H	Campo Magnético;
H_M	Campo máximo observado pela amostra;
ξ	Concentração de moléculas adsorvidas na superfície;
K	Constante de anisotropia;
κ_B	Constante de Boltzmann;
h	Constante de Plank;
m_s	Constante relacionada com a massa aparente na saturação;
i_c	Constante relacionada com partículas H_{ci} igual, ou próximo, a zero para (ligada a i_R);
m_c	Constante relacionada com partículas H_{ci} igual, ou próximo, a zero para (ligada a m_a);
ρ	Densidade da partícula;
ρ_l	Densidade do líquido carreador;
D_M	Diâmetro médio ou modal;
D	Diâmetro;
δ	Espessura da camada molecular;
Y_Q	Fração volumétrica de agregados do tipo Q ;

$\Phi(D)$	Fração volumétrica;
g	Gravidade;
i_R	Índice de reflexão luminosa total da amostra
i_i	Índice de reflexão luminosa inicial
n_e	Índice de refração do eixo extraordinário;
n_o	Índice de refração do eixo ordinário;
n_{\parallel}	Índice de refração do eixo paralelo ao campo magnético aplicado;
n_{\perp}	Índice de refração do eixo perpendicular ao campo magnético aplicado;
I_a	Intensidade de luz refletida em uma região definida da amostra,
I_{eq}	Intensidade de luz refletida na região de referência equivalente a I_a ;
I	Intensidade de sinal da birrefringência;
M_p^s	Magnetização de saturação da partícula;
M_s	Magnetização de saturação do bulk;
M_p^{ef}	Magnetização efetiva;
M_r	Magnetização remanente;
m_i	Massa aparente inicial;
m_a	Massa aparente total;
m	Massa;
μ	Momento magnético;
Q	Número de partículas no aglomerado;
$\overline{N_v}$	Número de vizinhos;
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo;
σ_Q	Polidispersão de aglomerados com Q partículas;
$P(D)$	Polidispersão do diâmetro;

σ	Polidispersão do diâmetro;
χ	Susceptibilidade magnética da amostra;
T	Temperatura absoluta;
t_Q	Tempo característico dos aglomerados do tipo Q ;
t_Q^s	Tempo típico de sedimentação para aglomerados do tipo Q ;
t	Tempo;
η_r	Viscosidade rotacional;
η	Viscosidade;
V	Volume da nanopartícula;

Capítulo 1

Introdução

Os fluidos magnéticos são materiais de grande interesse devido à sua alta aplicabilidade tecnológica (Rosensweig, 1997). As aplicações de tais materiais vão desde as biológicas e biomédicas - como carreadores de fármacos, hipertermia e agente de contraste para Ressonância Magnética Nuclear- RMN (Pankhurst, et al., 2003) - até as diversas áreas da engenharia – como a produção de alto-falantes e o resfriamento de transformadores de redes elétricas de alta tensão (Segal, et al., 2000).

Quaisquer que sejam as aplicações de um fluido magnético – FM, é necessário uma compatibilidade do fluido com o meio em que será aplicado. Os FMs têm que possuir características compatíveis ao meio onde serão aplicados como: salinidade, pH, material dispersante e etc. Além disso, devem apresentar uma boa estabilidade e magnetização adequada à aplicação em que será utilizado.

Geralmente a caracterização deste tipo de material envolve grandes equipamentos e que possuem um custo elevado de aquisição e manutenção. Isso faz que, muitas vezes, o processo de caracterização seja feito de maneira separada ao processo de síntese e em um momento em que torne inviável a correção de alguns parâmetros, que poderiam ser ajustados conforme a aplicação desejada. Associada essa dificuldade de caracterização com a difícil repetitividade na síntese de amostras com as características semelhantes e somente pequenas variações no diâmetro e no número médio de aglomerados nos levou a propor dois novos equipamentos. Estes aparatos, com abordagens distintas para o sistema de sedimentação forçada de FMs,

além do baixo custo possibilitam a obtenção de alguns parâmetros de caracterização simultaneamente, ou logo após, ao processo de síntese de fluidos magnéticos bem como a obtenção de frações de um determinado fluido com diâmetro médio e tamanho de aglomerados diferentes.

O primeiro aparato, desenvolvido nesse trabalho, é baseado em uma balança analítica. Tratando-se de um aparato simples que nos permite, a partir de equipamentos básicos de um laboratório de síntese de amostras, obter um conjunto de informações capazes de orientar o processo produtivo. Permitindo, assim, que propriedades, como o número médio de partículas em aglomerados e o tempo de sedimentação, sejam estimadas sem grandes custos. Tais procedimentos possibilitarão uma maior eficiência e eficácia na síntese desses materiais.

Uma vez desenvolvido este aparato inicial é apresentada uma variação da sua montagem. Tal variação, baseada na intensidade de luz refletida pela amostra, é capaz de obter os mesmos parâmetros observados por meio da balança analítica, porém com um custo ainda menor.

Simultaneamente, propõe-se uma metodologia que, a partir das técnicas desenvolvidas, permita realizar a separação magnética em função do diâmetro da partícula. Possibilitando alcançar um fluido com partículas de diâmetros médios menores.

Para atingir tais metas serão utilizadas amostras de FMs de magnetita recoberta com citrato e de maghemita com Dextran. Os resultados obtidos a partir das técnicas que aqui serão introduzidas serão comparados com os resultados de técnicas clássicas de caracterização de colóides magnéticos como: Birrefringência Magnética Estática, Magnetização e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 são descritas as principais características dos FMs, fatores críticos para estabilidade, métodos de produção e algumas de suas principais aplicações; no Capítulo 3 é apresentada uma breve introdução a-

cerca das técnicas utilizadas neste trabalho, o procedimento utilizado na obtenção dos dados e os modelos utilizados nos ajustes dos mesmos; no Capítulo 4 são expostas as características básicas das amostras utilizadas, que são pré-requisitos para uma análise acurada das demais técnicas; no Capítulo 5 será apresentado o equipamento e o modelo teórico desenvolvido, além de ser analisado qualitativamente: os dados iniciais do experimento, os dados de Birrefringência Magnética Estática e os dados da Microscopia Eletrônica de Transmissão em função da diluição; no Capítulo 6 são apresentados o software desenvolvido para a sistematização do experimento, a análise quantitativa, a comparação de dados com os das técnicas de apoio e ainda apresentada a extensão óptica da caracterização proposta. Por último, apresentada uma conclusão e as perspectivas futuras deste trabalho.

Como anexo, estão dispostos o artigo submetido para publicação e que contém dados aqui analisados bem como os trabalhos publicados relacionados ao assunto discutido nesta tese.

Capítulo 2

Fluidos Magnéticos

Os fluidos magnéticos, também conhecidos como ferrofluidos ou coloides magnéticos, apresentam-se como uma suspensão coloidal ultra-estável de partículas magnéticas dispersas em um líquido carreador, que pode ter natureza polar ou apolar. Tais características garantem a esses coloides propriedades como a viscosidade e a fluidez dos líquidos e a resposta a campos magnéticos dos sólidos.

2.1 Histórico.

Os primeiros registros dos fluidos magnéticos (FMs) datam do início da década de 1930 quando Bitter (Bitter, 1932) produziu uma suspensão coloidal de partículas de magnetita (Fe_3O_4) com diâmetro em torno de $1 \mu m$. No final da década de 30 Elmore (Elmore, 1938) conseguiu produzir um FM com partículas com diâmetro da ordem de $20 nm$; contudo, ainda seria necessário reduzi-lo para conseguir um colóide ultra-estável. Somente na década de 1960 Papell (Papell, 1965) produziu o primeiro fluido ultra-estável com o objetivo de controlar o fluxo de combustíveis de foguetes espaciais na ausência de gravidade, e no final da mesma década Rosensweig (Rosensweig, 1969) conseguiu produzir, através do conhecido processo de moagem de pó magnético, fluidos com carreadores químicos como querosene e ésteres. Já em 1973, Kalafalla e Reimers (Kalafalla, et al., 1973) introduziram a produção de FMs por meio de síntese química de nanopartículas magnéticas surfactadas, e em 1982 Mas-

sart (Massart, 1982) desenvolveu a coprecipitação e a produção de fluidos magnéticos iônicos, método amplamente utilizado até hoje devido ao seu baixo custo e curto tempo de preparação, permitindo um maior controle sobre a dispersão dos diâmetros das partículas em comparação com o método de moagem amplamente utilizado até então.

2.2 Tipos de Fluidos Magnéticos.

O FM é formado por partículas magnéticas suspensas em um líquido carreador e como decorrência natural elas interagem umas com as outras. Tal interação levaria à floculação, formação de grandes aglomerados de partículas, e a consequente precipitação do fluido como um todo. Contudo, num FM estável isso não ocorre devido à presença de mecanismos de repulsão capazes de contrabalançar as forças atrativas (magnéticas e de van der Waals). Dentre esses mecanismos de repulsão estão a adsorção de moléculas na superfície da nanopartícula, repulsão estérica, e o acúmulo de cargas na superfície da mesma, repulsão eletrostática. De acordo com o mecanismo repulsivo, os fluidos podem ser classificados em iônicos e surfactados ou ainda iônico-surfactados ou híbridos.

2.2.1 Fluidos magnéticos iônicos

Nos fluidos iônicos o acréscimo da estabilidade coloidal é dada pela força eletrostática. O núcleo magnético é envolto por uma densidade superficial de carga. Em um fluido em meio básico os prótons (H^+) são desorvidos das superfícies tornando-as carregadas negativamente. De maneira semelhante, em meio ácido, os prótons (H^+) se associam às partículas tornando-as carregadas positivamente. Obviamente, necessita-se da presença de um líquido carreador polar para que ocorra a devida dispersão desses macroíons, como mostrado na Figura 2.1.

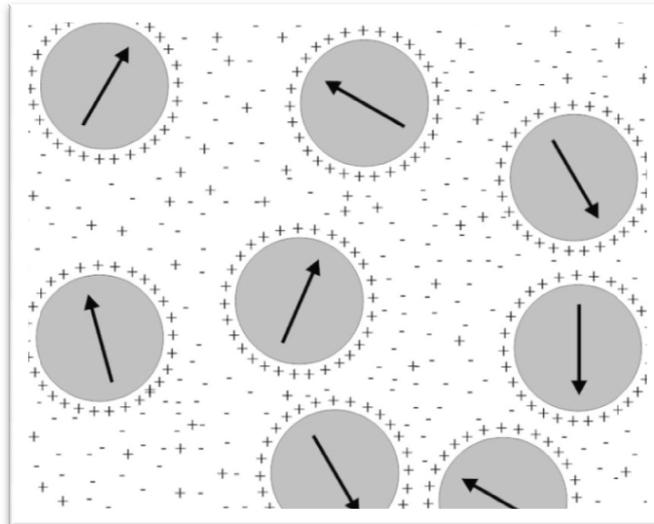


Figura 2.1 Diagrama de fluido iônico, onde as setas indicam o vetor momento magnético das partículas e os sinais, a densidade de íons adsorvidos e em solução.

2.2.2 Fluidos magnéticos surfactados

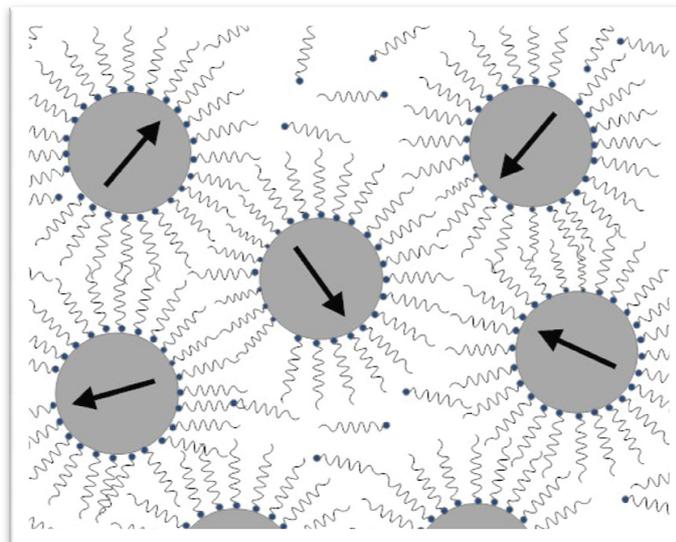


Figura 2.2 Diagrama de fluido surfactado, onde as setas indicam o vetor momento magnético das partículas e é adsorvida uma camada molecular a sua superfície para atingir a estabilidade.

Neste caso, ao invés de se adsorver íons à superfície da nanopartícula, são adsorvidas moléculas, que acabam por criar uma camada estabilizante, dita surfactante, que impedirá estericamente o contato físico entre os núcleos magnéticos mantendo a estabilidade coloidal (Figura 2.2). Moléculas com essa capacidade de formar cobertura estérica necessitam ter ex-

tremidades polares e apolares, ou seja, possuïrem uma terminação polar - hidroxila ou carboxila por exemplo, a qual se ligará à superfície da partícula, e uma terminação apolar – geralmente um hidrocarboneto - que ficará voltada para o líquido carreador. Em decorrência dessa terminação apolar é necessário um carreador de mesma natureza, o que possibilita a aplicação dos FMs em sistemas que necessitem de compostos dessa natureza.

2.2.3 Fluidos magnéticos híbridos ou iônico-surfactado

Se durante o processo de síntese do fluido magnético for acrescentado excesso de cobertura molecular isso poderá acarretar a formação de uma dupla camada de surfactante. Assim, a segunda extremidade polar ficará voltada para o líquido carreador, o que leva a um acúmulo de carga que permite a dispersão em um solvente polar (Figura 2.3).

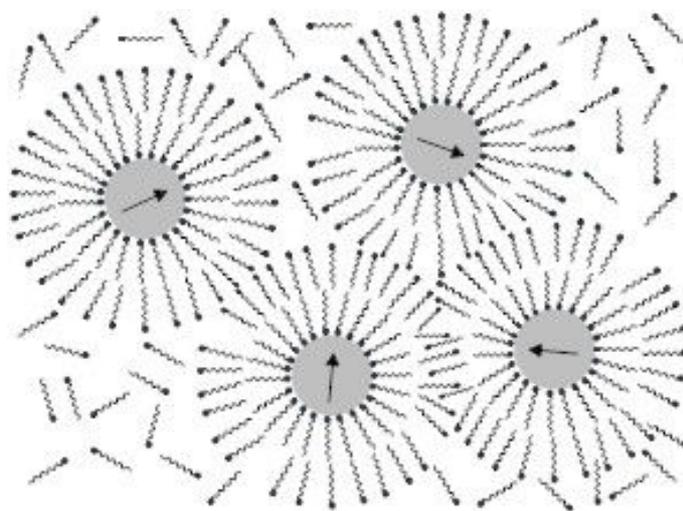


Figura 2.3 Diagrama de fluido híbrido onde as setas indicam o vetor momento magnético das partículas e é adsorvida uma bicamada molecular a sua superfície para atingir a estabilidade, que é conseguida via repulsão estérica e eletrostática.

Além disso, nessa espécie de fluido pode ocorrer a surfactação por meio de moléculas polifuncionais. Estas moléculas possuem mais de um grupo funcional, de maneira que um, ou mais, grupamento é ligado à partícula enquanto os demais são responsáveis pela repulsão ele-

trostática entre as partículas, devido a densidade de cargas elétricas, necessária para a manutenção e estabilidade do fluido (Ferreira, 2008).

Dessa maneira, o fluido apresentará dois mecanismos de repulsão diferentes, o estérico, devidos às moléculas, e o eletrostático, devido à densidade superficial de carga. Sendo que a densidade de carga dependerá, assim como no fluido iônico, do pH do meio e da natureza do grupo polar voltado para o líquido carreador.

Devido à maior estabilidade desses fluidos, graças à maior repulsão e afinidade com meios polares, eles podem desempenhar um papel importante na nanobiotecnologia. Se conciliar a estabilidade com uma baixa, ou nula, toxicidade, em uma solução fisiológica (pH 7 e salinidade 0,9%) poderemos ter um fluido dito biocompatível.

2.3 Síntese dos fluidos magnéticos

Existem muitos métodos de produção de colóides magnéticos; redução de tamanho, coprecipitação, microemulsão, aerosol, entre outros. Neste trabalho será dada ênfase aos dois primeiros devido à importância histórica do primeiro e por ser o segundo o método utilizado na produção das amostras aqui utilizadas.

2.3.1 Redução do tamanho

Desenvolvido por Pappel (Papell, 1965) o método de redução de tamanho consiste na moagem de partículas magnéticas micrométricas são postas para moer em contato com o solvente e o surfactante por longos períodos de tempo (~1000h), até que se consiga obter partículas com diâmetros da ordem de dezenas de nanômetros. Após a etapa de moagem as partículas são centrifugadas (~ 20000 g), o que permite obter partículas com diâmetros da ordem de 10 nm (Rosensweig, 1997) – Figura 2.4.

Esse método, pioneiro em síntese de partículas nanométricas, apesar de produzir fluidos surfactados, exige muito tempo na produção, elevando seu custo devido ao grande volume de solvente e surfactante necessários, sendo, portanto, pouco utilizado atualmente.

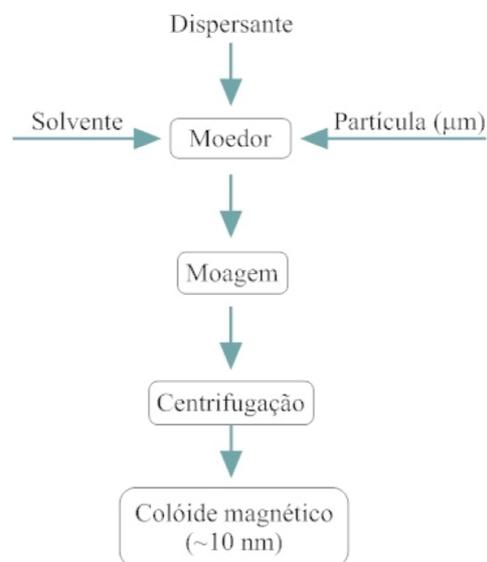


Figura 2.4 Síntese por redução de tamanho.

2.3.2 Coprecipitação

A coprecipitação química, síntese utilizada nas amostras aqui estudadas, consiste em acrescentar uma solução básica concentrada, por exemplo de hidróxido de amônia (NH_4OH), em uma solução aquosa de um sal de Fe^{3+} e um sal de Fe^{2+} , ou outro metal divalente (Co, Ni, Zn, Cd, Mn) para produção de ferritas diferentes da aqui utilizada. Então, o precipitado é isolado por meio de centrifugação ou decantação magnética, sendo posteriormente lavado em água e em solução de ácido nítrico (HNO_3) para obtenção de partículas menores e descarte de resíduos de etapas anteriores (Figura 2.5).

Após a lavagem com HNO_3 completa-se o processo de obtenção da maghemita a partir da oxidação da magnetita então obtida. A solução, depois de novamente centrifugada, é colocada para aquecer a $90^\circ C$, juntamente com nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$), por 30 minutos, separada novamente e então peptizada em água, para fluidos iônicos, ou dispersa com surfactante sendo em seguida regulado o pH e a salinidade adequados (Massart, 1995).

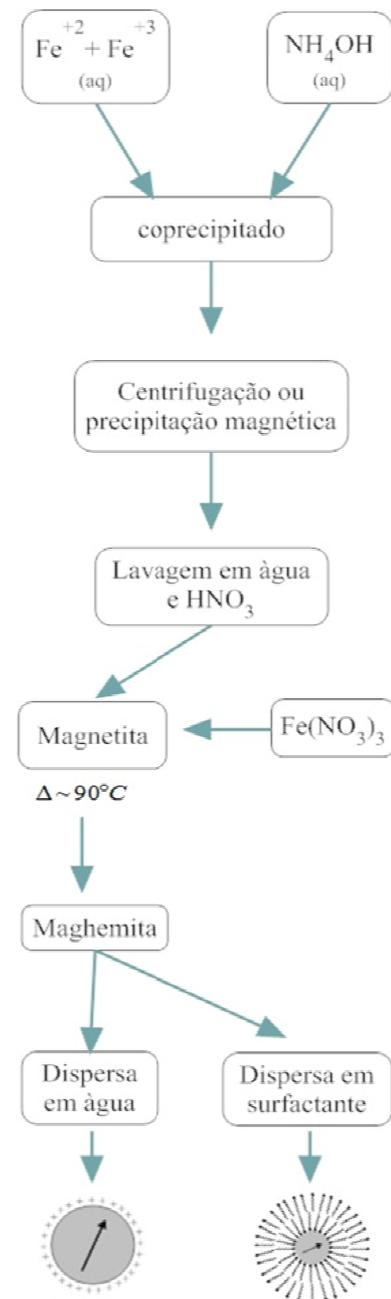


Figura 2.5 Síntese por coprecipitação.

2.4 Estabilidade Coloidal

Como já foi visto, os FMs consistem de suspensões coloidais estáveis de partículas magnéticas em um líquido carreador. Contudo, para atingir a estabilidade coloidal, propriedade fundamental desses fluidos, é necessário que as interações atrativas e repulsivas se equilibrem, num balanço de forças onde se destacam as interações magnética, gravitacional, elétrica, de van der Waals e o movimento browniano, conforme discutido a seguir.

2.4.1 Força gravitacional e movimento browniano

Para que não ocorra a precipitação das partículas do fluido devido a ação da força gravitacional é necessário que o tamanho dessas seja tão pequeno que o movimento browniano permita sua dispersão no líquido carreador. Assumindo que as partículas sejam esféricas de diâmetro D , para elas ficarem dispersas em um líquido de viscosidade η o diâmetro médio é dado por (Shiliomis, 1974)

$$D \leq \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2}} \quad (2.1)$$

sendo k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, ρ_s a densidade da partícula, g a aceleração gravitacional e $\Delta\rho$ a diferença entre as densidades da partícula e do fluido carreador $\Delta\rho = (\rho_s - \rho_l)$. Dessa forma, podemos estimar um diâmetro máximo de partícula permitido para a estabilidade de um fluido magnético típico de maghemita, $\eta = 1 \text{ cp}$, $\rho_l = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_s = 5,49 \text{ g/cm}^3$, submetido à temperatura ambiente e a uma aceleração gravitacional de $9,8 \text{ m/s}^2$ como sendo de $D_{max} = 2,15 \text{ }\mu\text{m}$.

2.4.2 Interação magnética

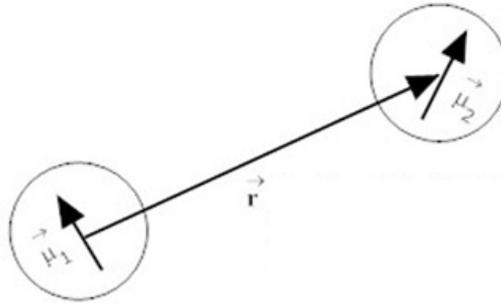


Figura 2.6 Interação entre dipolos separados a uma distância \vec{r} .

A energia magnética de duas partículas separadas por uma distância \vec{r} , como disposto na Figura 2.6, pode ser descrita pela interação de dois dipolos magnéticos pontuais (Rosensweig, 1997)

$$E_{mag} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2)}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.2)$$

onde $\mu = \mu_0 M_s V$, com M_s sendo a magnetização de saturação e V o volume da partícula. Por conseguinte, a maior energia entre duas partículas será ocorrerá quando elas estiverem alinhadas, ou seja, $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 = \mu^2$ e $(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) = \mu^2 r^2$. Assim a energia máxima será dada por:

$$E_{max} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{-2\mu^2}{r^3} \right]. \quad (2.3)$$

2.4.3 Interação estérica

A repulsão estérica, presente em fluidos surfactados, é devida à adsorção de moléculas na superfície das partículas de maneira a permitir uma separação entre as mesmas por meio do contato físico das moléculas superficiais. Esse mecanismo é um dos mais eficientes e utilizados na estabilização dos FMs, sendo a energia repulsiva entre duas partículas esféricas e idênticas dada por

$$\frac{E_s}{\kappa_B T} = \begin{cases} \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], & s \leq 2\delta, \\ 0 & , s > 2\delta \end{cases} \quad (2.4)$$

onde ξ é a concentração de moléculas adsorvidas na superfície, dito *grafting*, $l = \frac{2s}{D}$, com s sendo a distância entre as superfícies das partículas, $t = \frac{2\delta}{D}$ e δ a espessura da camada molecular (Rosensweig, 1997).

2.4.4 Interação de dipolos oscilantes (van der Waals)

Essa força, de natureza atrativa, que ocorre mesmo em partículas neutras e apolares é devida à interação de dipolos oscilantes. É uma interação de natureza quântica onde as flutuações dos elétrons orbitais, devido às perturbações das nuvens eletrônicas e dos movimentos vibracionais das moléculas, acabam por gerar o aparecimento de um dipolo instantâneo. A energia associada à interação de van der Waals entre duas partículas idênticas é dada por

$$E_{VW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2+4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2+4l}{(l+2)^2} \right] \quad (2.5)$$

onde A é a constante de Hamaker, da ordem de 10^{-19} N.m para o ferro, magnetita e maghemita em hidrocarbonetos (Rosensweig, 1997).

2.5 Propriedades magnéticas

2.5.1 Monodomínio magnético

Domínios magnéticos são regiões de um sólido onde os momentos magnéticos dos átomos são orientados em uma direção fixa. Se todos os momentos magnéticos de um material fossem orientados em uma mesma direção seria necessária uma energia magnetostática considerável para manter sua organização; desta forma esses materiais tendem a se organizar em domínios com diferentes direções de alinhamento de maneira a minimizar a energia do sistema. Essas divisões são feitas por meio de paredes de domínio, que são regiões de transição na direção dos momentos de dois domínios adjacentes (Rosensweig, 1997).

Se uma partícula magnética é suficientemente pequena pode não haver um volume suficiente capaz de suportar uma parede de domínio (~100 átomos) ou ser necessária uma energia elevada para a construção da divisão em domínios, o que não compensaria a redução de energia decorrente desse processo. Devido a essa inviabilidade da construção de multidomínios todos os momentos magnéticos dessas partículas estão em uma única direção, possuindo então um monodomínio magnético (McCurrie, 1994).

2.5.2 Tipos de ordenamento magnético

Existem várias formas de ordenamento magnético nos sólidos. As diferenças de organizações são devidas à orientação e magnitude dos spins em um mesmo domínio e são classificadas em: ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético, paramagnético, diamagnético.

Tabela 2.1 Ordenamentos magnéticos.

Ordenamento	Alinhamento dos <i>spins</i>	Descrição
Ferromagnético	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	Spins de mesma magnitude e alinhados paralelamente em um mesmo domínio. Momento magnético total não-nulo.
Antiferromagnético	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	Spins de mesma magnitude que se alinham antiparalelamente. Momento magnético total nulo.
Ferrimagnético	↑↑↑↓↑↑↑↓↑↑↑↓	Spins de magnitude distinta alinhados antiparalelamente. Momento magnético total não-nulo.
Paramagnético	Aleatória	Orientação randômica de spins que tendem a se alinhar paralelamente a um campo externo aplicado.

Outros ordenamentos possíveis são o diamagnetismo e o superparamagnetismo. O diamagnetismo é o comportamento magnético de átomos ou moléculas que não apresentam momento magnético. Entretanto, quando submetidos a um campo magnético os elétrons destes materiais tendem a criar uma corrente em torno do átomo de maneira a se opor ao campo aplicado (Jackson, 1998), sendo, portanto, considerado o mais fraco dos ordenamentos. O conceito de super-paramagnetismo, presente nos colóides magnéticos, foi introduzido por Bean

(Bean, 1955). É o comportamento apresentado por partículas nanométricas que apresentam monodomínio magnético. O comportamento dessas partículas é semelhante ao paramagnético só que com um momento magnético muito maior (1000 vezes), daí o nome dado.

Para descrever o comportamento magnético de um fluido contendo partículas magnéticas nanométricas em suspensão dois mecanismos de relaxação são fundamentais: a rotação Browniana e a relaxação de Néel (Bacri, et al., 1986). Processos esses que levam o fluido a apresentar um superparamagnetismo extrínseco ou intrínseco, respectivamente.

No caso da rotação Browniana, o alinhamento do momento magnético é fixo na direção de fácil magnetização; portanto, os momentos são alinhados pela rotação da partícula como um todo no líquido carreador. Dessa forma o mecanismo de desalinhamento é dado pela agitação térmica, caracterizando assim o superparamagnetismo extrínseco. O tempo característico desse tipo de relaxação é dado por (Bacri, et al., 1986)

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{\kappa_B T} \quad (2.6)$$

sendo η a viscosidade do líquido carreador e V o volume da partícula.

Já no modelo de Néel o momento magnético pode não estar alinhado com o eixo de fácil magnetização, ou seja, o momento magnético pode girar dentro da própria partícula. Neste caso, a rotação do momento magnético está ligada a uma barreira de energia anisotrópica, que para um cristal uniaxial, a campo zero, é igual a KV , onde K é a constante de anisotropia da partícula. O tempo característico do mecanismo de rotação do momento magnético é dado por

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{\kappa_B T}} \quad (2.7)$$

onde τ_0 é o período de precessão de Larmor típico em torno do campo de anisotropia.

Na suspensão líquida os dois mecanismos ocorrem simultaneamente, sendo o processo dominante aquele com menor tempo característico. Por outro lado, em uma “suspensão congelada” apenas a relaxação de Néel subsiste.

2.6 Aplicações dos FMs

O fato de poder ser controlado remotamente por um gradiente de campo magnético e de muitas das suas propriedades físicas dependerem da intensidade de campo a que são submetidos rendeu aos FMs uma vasta gama de aplicações que vão da engenharia de materiais até a biomedicina. Nesta seção ilustraremos algumas das aplicações destes fluidos nesses “dois extremos”.

2.6.1 Engenharia de materiais

Dentre as aplicações no desenvolvimento de novos materiais e sistemas, duas propriedades merecem destaque: a alta condutibilidade térmica e a viscosidade rotacional. Baseado nessas propriedades centenas de aplicações foram, e estão sendo, desenvolvidas. Aqui será dada uma brevíssima explicação sobre os mecanismos envolvidos e algumas exemplificações de aplicações baseadas na viscosidade rotacional e na condutibilidade térmica.

a) Viscosidade rotacional (η_r)

Os fluidos magnéticos, como já exposto, são formados, dentre outros possíveis integrantes, por nanopartículas que possuem um momento magnético próprio ($\vec{\mu}$) e por um líquido carreador. Se esse fluido está em movimento em uma dada direção e na ausência de um campo magnético, essas partículas tendem a girar livremente de maneira que o módulo da velocidade angular de rotação das partículas é, aproximadamente, igual ao módulo da velocidade de

deslocamento do fluido. Entretanto, se aplicarmos um campo magnético (\vec{H}) surge um torque ($\vec{\mu} \times \vec{H}$) que muda este movimento de rotação. Assim, como consequência desse campo surge um torque friccional que acaba por originar o fenômeno, chamado, de viscosidade rotacional η_r (Shiliomis, 1974). Esse termo adicional à viscosidade, gerado por essa resistência da partícula em seguir em seu movimento, devido à presença de campo pode ser dado por (Shiliomis, 1974):

$$\eta_r = AmHsen^2(\alpha) \quad (2.8)$$

sendo A uma constante e α o ângulo formado entre \vec{H} e a direção de movimento do fluido.

Assim, se aplicarmos um campo magnético em uma direção diferente daquela do fluxo do fluido, teremos uma diferença de viscosidade proporcional ao campo aplicado.

Essa propriedade dos FMs abrem uma vasta área de aplicação onde se destacam mecanismos de amortecimento. Exemplo disto é a aplicação de sistemas no amortecimento em carros de luxo e carros de rali. Nesses sistemas um computador de bordo é responsável pela leitura das trepidações, do cálculo e aplicação da intensidade de campo \vec{H} necessário em cada um dos eixos do veículo para minimizar o impacto sobre os ocupantes e melhorar o desempenho do veículo. Dessa forma o fluxo de FM, e conseqüentemente, a reação do amortecedor ao impacto, é controlado pela intensidade de campo magnético aplicada (Figura 2.7)

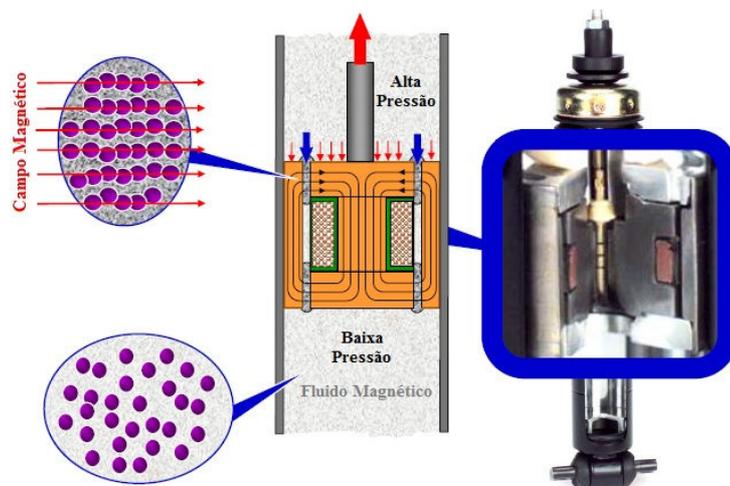


Figura 2.7 Corte transversal de um amortecedor com FM, à direita, e seu esquema funcionamento, à esquerda (MagneRide, 2008). Ao ser gerada uma corrente na bobina do pistão surge um campo magnético perpendicular à direção de fluxo do FM, o que por sua vez modifica viscosidade do fluido e o grau de amortecimento.

As aplicações nessas áreas não se restringem a pequenos amortecedores. Sistemas de grande porte veem sendo desenvolvidos, com capacidade de absorver impacto de terremotos ou de oscilações periódicas em pontes e edifícios (Spencer, et al., 2003; Qu, et al., 2009).

b) Condutibilidade térmica

Devido à presença de material condutor em sua composição, os fluidos magnéticos apresentam alta condutibilidade térmica, se comparado a outros líquidos. Essa propriedade de fluidez dos líquidos associada com a condutibilidade térmica dos metais rende muitas aplicações aos FMs.

Uma das primeiras aplicações nessa área foi a sua utilização para aumentar a potência útil de alto-falantes (Rosensweig, et al., 2008). Alto-falantes consistem basicamente de uma membrana conectada a uma bobina de voz localizada na região de um campo magnético produzido por um ímã permanente (Figura 2.8). Para sistemas de alta potência e com tamanho reduzido o calor produzido pelo efeito Joule acaba por gerar uma limitação a potência máxima fornecida pelo auto falante.

Ao se inserir o fluido magnético nessa interface do imã e bobina de voz, há uma melhor dissipação de calor e, conseqüentemente, como visto na figura 2.8 há um aumento da potência máxima do sistema (Odenbach, 2003).

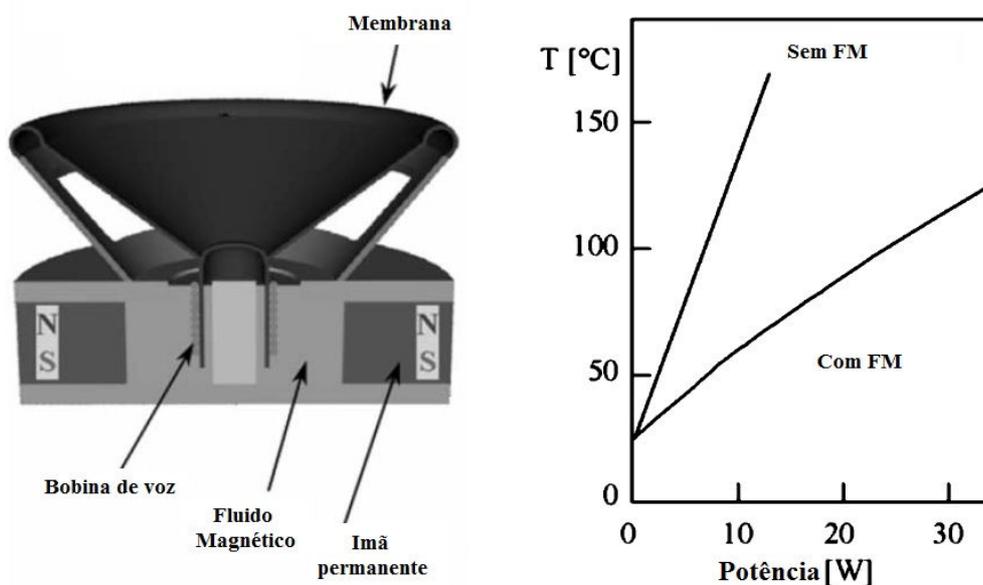


Figura 2.8 À direita, Gráfico da temperatura em função da potência aplicada de um alto-falante com e sem FM e esquema de um alto-falante com fluido magnético, à esquerda (Odenbach, 2003).

Baseado também no seu alto poder de dissipação térmica, a aplicação de FMs em transformadores elétricos vem se mostrando bem eficaz. Para o seu funcionamento adequado, os transformadores de energia elétrica operam em um meio que além de lubrificante possua alta rigidez dielétrica. Rotineiramente esse meios são óleos com estas propriedades, entretanto em óleos comuns a condutibilidade térmica é baixa, o que dificulta o resfriamento e, assim como nos alto-falantes, reduz a potência útil do equipamento. A partir dessa dificuldade de dissipação térmica os FMs surgem como uma possível solução (Morais, et al., 2010).

Essa solução vem com uso de fluidos surfactados com moléculas afins a meios apolares. O uso desses fluidos, associado ao uso dos óleos tradicionalmente usados em transformadores (como líquido carreador) melhora a dissipação térmica sem influenciar demasiadamente a lubrificação. Desta forma, com a sua aplicação, pode-se reduzir o desgaste do equipamento,

promovendo uma maior vida útil, bem como a própria redução do tamanho dos transformadores, devido a sua maior eficiência (Segal, et al., 1998; Chaudhari, et al., 2012)

2.6.2 Aplicações Biológicas e Biomédicas

Outro ramo das pesquisas que vem despertando muito interesse é a biomedicina. As recentes aplicações de fluidos magnéticos biocompatíveis em tratamento de doenças ou aprimoramento de técnicas de diagnósticos tem feito grande progresso nos últimos anos. Nessa seção faremos uma breve discussão sobre algumas dessas técnicas, em uso e em desenvolvimento.

a) Carreador de fármacos e radionuclídeos

A maior desvantagem da maioria das terapias convencionais, que vão desde um simples anti-inflamatório até uma quimioterapia, são os efeitos colaterais. Eles causam desconforto e sintomas diversos que acabam por levar o paciente a abandonar o tratamento, além de atacar não só células/tecidos comprometidos como também os sadios. Devido a esses fatores o uso de estratégias de entrega do medicamento *in locu*, ou seja, que o medicamento atue especificamente no sítio a ser tratado é tão desejado (Pankhurst, et al., 2003).

A partir da década de 1970, começou-se a desenvolver os primeiros polímeros e FMs com o objetivo de direcionar medicamentos em aplicações *in vivo*. Com os avanços obtidos desde então, hoje temos dois principais tipos de carreadores baseados em nanopartículas magnéticas: (i) uma partícula magnética recoberta com um polímero biocompatível ao qual é ligado o fármaco ou (ii) um polímero biocompatível poroso onde é ligado o fármaco e o material magnético é precipitado ou introduzido no interior de seus poros/cavidades. Ambos os carreadores podem utilizar-se de um gradiente de campo magnético para aumentar a concentração

das partículas, e conseqüentemente do fármaco, na região desejada reduzindo assim os efeitos colaterais e aumentando a eficiência do medicamento.

De forma semelhante podem ser ligadas às nanopartículas magnéticas radionuclídeos, como β emissores, aumentando a radioatividade no local do tumor em mais 70% com relação ao tratamento convencional (Pankhurst, et al., 2003).

b) Hipertermia

Hipertermia é o procedimento terapêutico usado para aumentar a temperatura numa dada região alvo afetada por tumores, buscando-se um aumento pontual e moderado de temperatura, capaz de promover a citólise das células carcinogênicas. Como o FM pode ser aquecido quando submetido a um campo magnético oscilante, devido ao movimento de realinhamento do momento magnético das partículas com o campo externo, e ao mesmo tempo pode ser direcionado por um segundo gradiente de campo, como no caso do carreamento de fármacos, eles permitem um aquecimento em uma área restrita onde se localiza, por exemplo, o tumor (Pankhurst, et al., 2003).

Entretanto, sua aplicação não é meramente desenvolver partículas magnéticas que quando expostas a um campo magnético alternado sejam capazes de aquecer. É também importante saber como, onde e quantidade de FM que deve ser administrada para gerar o aquecimento desejado em um determinado tecido e com uma intensidade de campo que não cause, por si só, efeitos indesejáveis ao paciente (Pankhurst, et al., 2009; Laurent, et al., 2011).

Um dos primeiros estudos em seres humanos que apresentou sucesso no combate de células cancerígenas com a aplicação da hipertemia, associada à radioterapia, foi realizado por um grupo alemão (Pankhurst, et al., 2009). Na primeira fase do estudo deste grupo, do Hospital da Caridade de Berlin (Berlin's Charité Hospital), foram tratados 14 pacientes com sucesso e a tolerância dos pacientes à técnica foi muito boa (Maier-Hauff, et al., 2007).

c) Agente de contraste em RMN

Os agentes de contraste utilizados na Ressonância Magnética Nuclear (RMN) são compostos administrados aos pacientes com o objetivo de melhorar o contraste entre o tecido saudável e o doente ou para indicar o status de funções de órgão e fluxo sanguíneo. Os fluidos magnéticos vêm sendo usados como agente de contraste em RMN para localizar e diagnosticar infartos, tumores e lesões no cérebro e coração. Isso devido ao fato das nanopartículas tenderem a se acumular nessas regiões graças às diferentes composições de tecidos e/ou processos endocíticos (Pankhurst, et al., 2003).

As propriedades contrastantes dos FMs são devidas às interações dipolares entre os núcleos e sua vizinhança e o momento magnético que as partículas possuem. O que na presença de campos magnéticos permite imagens com maior definição. A eficácia do FM como contrastante depende ainda do tamanho das partículas, da camada adsorvida à sua superfície e ainda a conjugação com substâncias biologicamente ativas e afins à região que se deseja diagnosticar (Pankhurst, et al., 2009).

2.6.3 Necessidades comuns às aplicações

O uso dos fluidos magnéticos, seja qual for a área de aplicação, está ligado basicamente a sua característica física intrínseca de poderem ser controlados por um campo magnético. Além disso, a escolha de características como diâmetro, polidispersão, concentração, viscosidade e a magnetização da ferrita, obviamente, tem que se adequar ao meio desejado. Alguns

requisitos (Odenbach, 2009; Ochonski, 2010) que jamais devem ser postos de lado, sob pena de inviabilizar o seu uso, são os seguintes:

- Resistência ante a sedimentação;
- Estabilidade química;
- Estabilidade térmica;
- Estabilidade magnética;
- Alta magnetização e viscosidade adequada;
- Reprodutividade das amostras;
- Toxicidade adequada;
- Disponibilidade nas quantidades necessárias;
- Fácil manuseio; e
- Baixo custo de investimento.

Neste trabalho abordaremos basicamente dois, dos principais, tópicos: a resistência à sedimentação e a estabilidade magnética. Serão feitos estudos da magnetização dos fluidos via Birrefringência Magnética Estática, bem como será apresentada uma técnica capaz de estimar o tempo de sedimentação do FM e uma metodologia capaz de separar frações do FM com diferentes graus de aglomeração e prolongar sua vida útil.

Capítulo 3

Métodos e Técnicas.

Como visto, as propriedades de um fluido magnético dependem de um delicado equilíbrio de forças tal que uma simples mudança em um parâmetro pode vir a alterar toda a estabilidade coloidal do sistema. Desta forma, é necessário que tenhamos algumas técnicas consolidadas de caracterização para que possamos avaliar o FM, bem como, a coerência dos experimentos, modelos e metodologias propostos. Neste trabalho as principais “técnicas de suporte” adotadas foram a Microscopia Eletrônica de Transmissão, Magnetização e a Birrefringência Magnética Estática e, portanto, uma breve discussão acerca dos seus fundamentos será abordada nesse capítulo.

3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na busca do entendimento da estrutura e propriedades dos fluidos magnéticos, a determinação do tamanho das partículas que os compõem é um fator de primordial relevância. A estabilidade coloidal, as propriedades magneto-ópticas bem como a aplicabilidade de tais materiais são profundamente dependentes do tamanho das nanopartículas. Dentre as técnicas convencionais utilizadas para a medida dos diâmetros estão o espalhamento de nêutrons, a difração de Raios-X e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), sendo esta última a metodologia acolhida no presente trabalho.

3.1.1 Origem da MET

A ideia de se utilizar elétrons como fonte de radiação para microscopia surgiu com a hipótese levantada pelo físico francês Maurice De Broglie. Segundo ele o comportamento dual, onda-partícula, da radiação também se aplicava à matéria. Dessa forma, de acordo com De Broglie, para uma dada partícula o comprimento de onda λ associado ao seu momento p é dado por (Eisberg, et al., 1979):

$$\lambda = h/p \quad (3.1)$$

Em que $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ é a constante de Planck e $p = \sqrt{2mE_c}$, onde m é a massa da partícula e E_c a energia cinética da partícula. De onde obtemos, utilizando a expressão da energia cinética relativística para um elétron submetido a um potencial acelerador de 80 kV, um comprimento de onda em torno de $\lambda \approx 0,035 \text{ \AA}$.

A possibilidade de aumentar o poder de resolução de um microscópio óptico, de 300 nm para quase 10.000 vezes maior, suscitou, no início do século XX, o interesse por parte da comunidade científica. E em 1939 Ernst Ruska e Heinrich Rohrer desenvolveram o primeiro microscópio eletrônico de transmissão, patenteado pela Siemens, o que lhes rendeu o Nobel de física em 1986.

3.1.2 Princípios básicos do microscópio e da formação da imagem

No microscópio eletrônico de transmissão típico o feixe de elétrons é gerado por um cátodo situado no topo do aparelho. Em seguida, o feixe é colimado e acelerado em direção à amostra por uma diferença de potencial, geralmente de 60-200 KeV. Antes de atingir a amostra, que está na parte inferior do microscópio, o feixe passa por uma sequência de lentes magnéticas que são utilizadas para direcionar e focalizá-lo. Todo esse meio que o feixe de elétrons

percorre, desde a produção até o aparato fotográfico, é mantido sob alto vácuo, 10^{-5} Pa, (Damiani F., 2000)

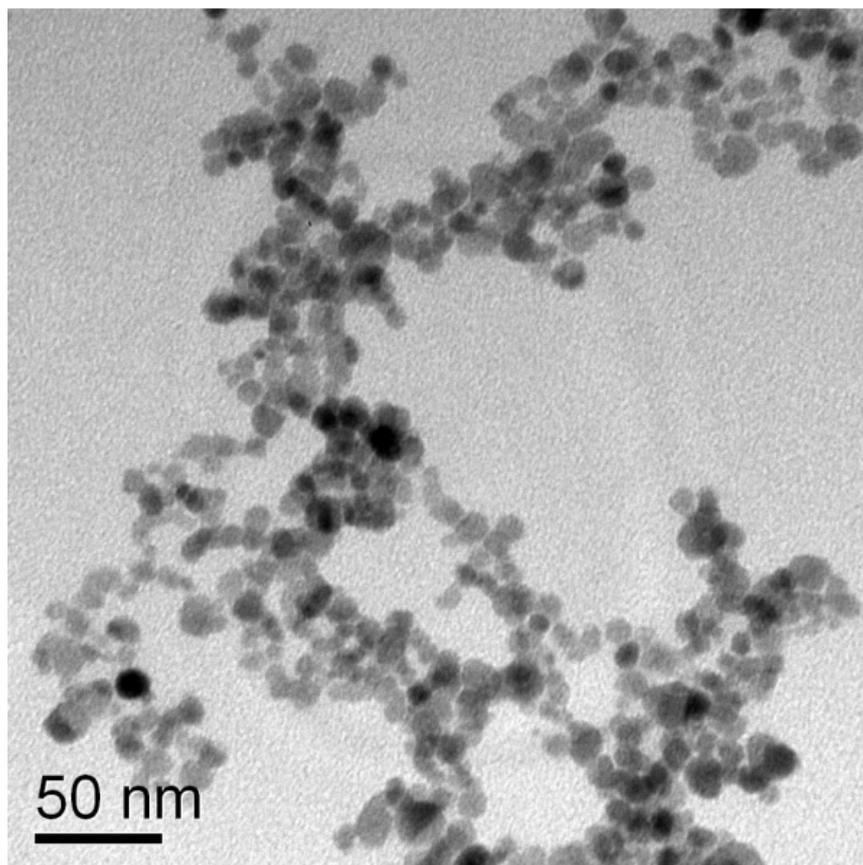


Figura 3.1 Micrografia típica de nanopartículas magnéticas.

Quando o feixe incide sobre a amostra ocorre uma série de interações e fenômenos, sendo os mais relevantes para a MET: os elétrons que colidiram elasticamente, ou seja, aqueles que após o espalhamento possuem energia cinética igual àquela dos elétrons incidentes do feixe; os elétrons inelasticamente espalhados e os elétrons transmitidos. Os elétrons transmitidos atravessam a amostra e o contraste é obtido pelo efeito do espalhamento e dispersão dos elétrons que interagem com os átomos da amostra. Assim, a dispersão que será proporcional ao tamanho da partícula, faz com que os elétrons que deveriam atingir o anteparo não o façam, formando assim a imagem, Figura 3.1, (Báo, et al., 2008).

3.1.3 Distribuição dos diâmetros

A estabilidade coloidal de um fluido magnético está fortemente condicionada ao tamanho da partícula. Estas não devem se agregar, e para tanto o diâmetro deve ter uma ordem de grandeza que permita uma homogeneidade mesmo quando o fluido for submetido a um gradiente de campo magnético. Uma vez submetido a um gradiente de campo magnético surgem gradientes de concentração em determinadas regiões do fluido magnético, o que pode levar à separação do sistema em duas fases. Daí a busca por métodos que produzam fluidos com partículas de diâmetros cada vez menores e ao mesmo tempo menos polidispersos, como o desenvolvido nesse trabalho.

Mesmo com o contínuo desenvolvimento das técnicas de preparação dos FMs ainda não se conseguiu produzir fluidos monodispersos e em quantidades apreciáveis para as aplicações. Os fluidos magnéticos atualmente produzidos são polidispersos, necessitando portanto de um ajuste estatístico para a descrição de sua polidispersão. Convencionalmente, esse ajuste é realizado através de uma distribuição log-normal caracterizada por um diâmetro modal D_M e sua dispersão σ , dada por:

$$P(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{D_M \sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{-\ln^2(D/D_M)}{2\sigma^2}\right], \quad (3.2)$$

sendo a curva ajustada ao histograma feita a partir da contagem das partículas visualizadas com as micrografias obtidas no MET (Berkovski, 1996). Para o cálculo desses dois parâmetros é assumido o diâmetro geométrico como partículas esféricas, sendo importante o uso de no mínimo 1000 contagens por amostra.

3.2 Birrefringência Magnética Estática (BME)

Fluidos magnéticos homogêneos são, via de regra, isotrópicos com relação à transmissão de luz devido à disposição aleatória das partículas que o compõem. Isto significa que quando um feixe de luz atravessa a amostra nenhuma direção de propagação preferencial é apresentada. Entretanto, se submetemos esse fluido a um campo magnético ele perderá seu caráter aleatório de disposição das partículas, dando origem a dois eixos ópticos - um paralelo e outro perpendicular ao campo aplicado - ao longo dos quais a luz se propaga com velocidades diferentes. Esse fenômeno é chamado birrefringência magneto-óptica e será tratado brevemente nesta seção.

3.2.1 Birrefringência óptica

Apesar de a maioria dos materiais que utilizamos rotineiramente serem opticamente isotrópicos, com índices de refração que independem da direção de propagação e do estado de polarização da luz, há muitos sólidos cristalinos que são opticamente anisotrópicos – como a calcita, a turmalina e o quartzo. Este caráter anisotrópico faz com que tais cristais apresentem direções cristalinas com índices de refração diferentes - sendo assim, chamados de birrefringentes. As primeiras observações de materiais birrefringentes datam de meados do século XVII. Elas descrevem que ao ser colocado um cristal de calcita (CaCO_3) polido sobre uma imagem apareceram duas imagens (Figura 3.2).

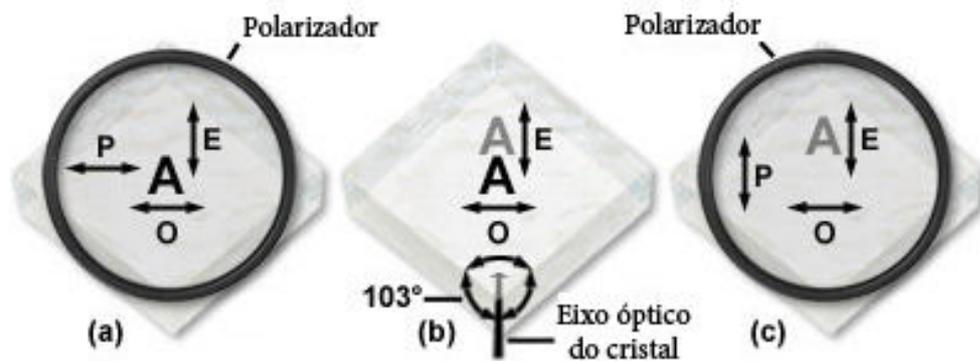


Figura 3.2 Na figura (b) observa-se a imagem dupla enquanto na (a) e (c) é possível observar, com a ajuda de um polarizador, o feixe ordinário e o extraordinário, respectivamente (Olympus®).

Conforme a Figura 3.2 foi observado que os feixes possuíam planos de vibração da luz polarizada perpendiculares entre si. Um dos feixes obedecia à lei de Snell, como um feixe comum passando de um meio isotrópico para outro, sendo chamado de raio ordinário **O**. Enquanto o outro não a obedecia e nem mesmo se encontrava no mesmo plano de incidência, sendo chamado raio extraordinário **E**.

Essa diferença de comportamento dos dois feixes pode ser explicada, classicamente, pela interação da luz incidente com os elétrons do material. Os elétrons tendem a oscilar de acordo com o campo elétrico da luz (\vec{E}). Ao mesmo tempo, sofrem a ação de forças eletrostáticas de natureza restauradora, devido a instabilidade gerada pelo deslocamento de sua posição de equilíbrio. Como resultado dessa oscilação forçada em torno da posição de equilíbrio os elétrons tornam-se fontes secundárias, que retransmitem a onda eletromagnética com a frequência das oscilações forçadas. O que acontece nos materiais birrefringentes é que essas forças restauradoras são diferentes nos dois eixos ópticos de maneira que a resposta ao campo elétrico é diferente. Assim, quanto maior a agilidade dessa restauração maior a velocidade de propagação da luz e, conseqüentemente, menor o índice de refração.

Como esses cristais apresentam uma organização cristalina diferente na direção dos eixos ópticos temos assim índices de refração diferentes e uma birrefringência associada.

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (3.3)$$

Onde n_e e n_o são o índice de refração do eixo extraordinário e ordinário, respectivamente.

3.2.2 Origem e modelos de BME

Graças ao critério aleatório da disposição das partículas, devido ao movimento Browniano, os fluidos magnéticos não possuem diferença na velocidade de propagação ao longo dos diferentes eixos ópticos, sendo, portanto, isotrópicos. Entretanto, quando esse mesmo fluido é colocado em presença de um campo magnético externo, \vec{H} , esta simetria é quebrada (Figura 3.3).

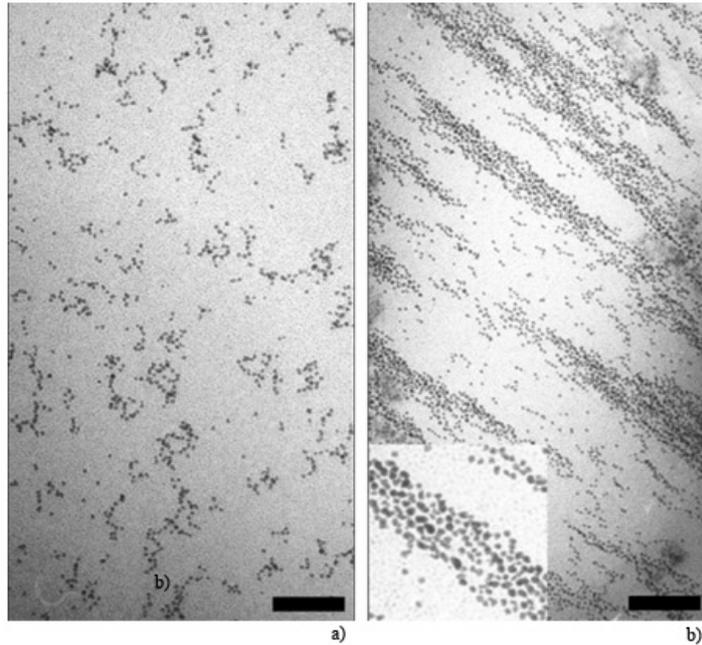


Figura 3.3 Crio-microscopia de transmissão. Na figura a) micrografia é a campo nulo, enquanto b) no campo de saturação (Butter, et al., 2003).

Como as partículas possuem um momento magnético associado, $\vec{\mu}$, quando submetidas a um campo magnético externo elas tendem a se alinhar com ele. Esse processo de alinhamento acaba por gerar uma anisotropia e o surgimento da Birrefringência Magnética Estática, Δn .

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (3.4)$$

Onde o eixo extraordinário equivale ao eixo paralelo (n_{\parallel}) ao campo aplicado enquanto o eixo ordinário é perpendicular (n_{\perp}), sendo a birrefringência proporcional ao campo aplicado.

Em uma primeira aproximação, a birrefringência óptica é devida à antissimetria do tensor susceptibilidade elétrica do meio com relação ao campo elétrico da luz incidente (Bacri, et al., 1996). Ou seja, depende de como se dará a interação entre o campo elétrico incidente e a amostra, que por sua vez está submetida ao campo magnético. A origem da antissimetria do tensor susceptibilidade elétrica está relacionada tanto ao fato de as partículas não serem perfeitamente esféricas como à anisotropia óptica inerente ao material magnético de que o núcleo é formado, sendo esta na maioria das vezes desprezível. Assim, assumindo que a fração volumétrica, $\Phi(D) = \frac{\pi}{6} N \int D^3 P(D) dD \ll 1$, de partículas presente em um FM com uma distribuição de diâmetros, $P(D)$, e que $D \ll \lambda$ (comprimento de onda da luz incidente), podemos redefinir a expressão da birrefringência como (Bacri, et al., 1986):

$$\Delta n \cong \frac{\Phi(D)(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}} \quad (3.5)$$

Aqui ε_1 é a permissividade do meio, χ_{\parallel}^{el} e χ_{\perp}^{el} são, respectivamente, a susceptibilidade elétrica relativa por unidade de volume na direção paralela e perpendicular ao campo elétrico incidente.

Como já mencionado, existe uma distribuição aleatória das partículas e seus respectivos momentos magnéticos, na ausência de campo. Mas ao se aplicar um campo magnético externo (\vec{H}) as partículas tendem a se alinhar, de maneira tal que há uma determinada intensidade de campo em que praticamente todas as partículas, com seu momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, estarão alinhadas com \vec{H} . A birrefringência atingirá assim seu valor de saturação:

$$\Delta n_s = \Phi(D)\delta n_0 = \frac{\Phi(D)(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\epsilon_1}}, \quad (3.6)$$

sendo δn_0 a birrefringência característica de uma partícula na suspensão.

Dessa forma, levando-se em conta a estatística das possíveis orientações do momento de dipolo magnético devido ao movimento browniano e o acréscimo da intensidade do campo magnético, perpendicular à luz incidente, tem-se a expressão para a birrefringência dada pela função de Langevin de segunda ordem (Bacri J.C. et al., 1996):

$$\Delta n(H) = \Delta n_s L''(x) = \Delta n_s \left(1 - \frac{3}{x} \coth x + \frac{3}{x^2}\right) \quad (3.7)$$

sendo $x = \frac{\mu H}{k_B T}$, onde o termo do numerador corresponde à energia magnética e o do denominador, à energia térmica devido ao movimento randômico. O momento de dipolo magnético, em função do diâmetro D e da magnetização de saturação do material M_s , é dado por:

$$\mu = \frac{\pi D^3 M_s}{6} \quad (3.8)$$

Da equação 3.5, temos que para baixos campos a dependência do sinal da birrefringência com o campo magnético seria quadrática:

$$\Delta n = \Delta n_s \left(\frac{x^2}{15}\right) \quad (3.9)$$

No entanto, em alguns casos essa situação limite não é verificada (Skeff Neto, et al., 2001; Bakuzis, et al., 2001), mostrando-se, portanto, ineficiente a baixos campos. Com o objetivo de corrigir essa deficiência Xu e Ridler (Xu, et al., 1997) propuseram algumas modificações que mais tarde foram complementadas por Skeff et al (Skeff Neto, et al., 2001).

Assim, o sinal da birrefringência seria um somatório da contribuição de partículas isoladas e de agregados de partículas.

A maior parte da contribuição para a anisotropia óptica apresentada pelos fluidos magnéticos quando submetidos a campos magnéticos teria sua origem nos agregados. De modo que coexistiriam partículas isoladas – monômeros - e agregados com diferentes números de partículas, Q-mero ($Q = 1, 2, 3, 4, \dots$), gerando um somatório de contribuições para o sinal total (Xu, et al., 1997).

$$\Delta n = \sum_Q Y_Q \Delta n_Q \quad (3.10)$$

onde Y_Q é a fração volumétrica de Q-mero no volume total de partículas do FM tal que $\sum_Q Y_Q = 1$, e Δn_Q é a contribuição à birrefringência do Q-mero.

Com o objetivo de reduzir as discrepâncias a baixas e altas intensidades de H , foi incluído ao modelo a dependência da susceptibilidade magnética rotacional associada às estruturas das cadeias formadas (Skeff Neto, et al., 2001). O acréscimo deste termo, que inclui a dependência da permeabilidade magnética com o campo magnético, permitiu uma melhor compreensão dos dados experimentais (Figura 3.4).

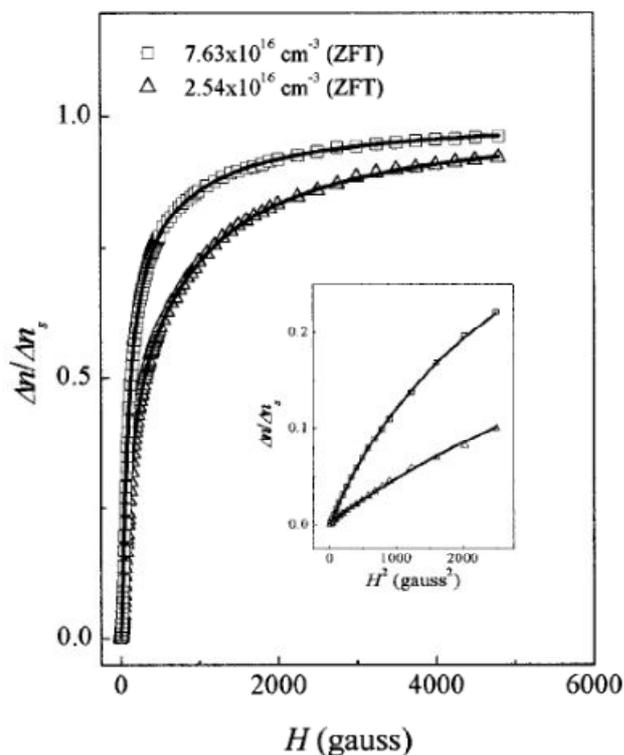


Figura 3.4 Sinal de birrefringência normalizado para duas amostras de NiFe_2O_4 com concentrações diferentes (2.54×10^{16} e 7.63×10^{16} part/cm⁻³). O gráfico inserido representa o sinal de BME em função de H^2 a baixos campos (Skeff Neto, et al., 2001).

De acordo com esta proposta (Skeff Neto, et al., 2001) a magnetização associada ao Q-mero é, então, dada por:

$$M_Q = [1 + \beta Y_Q P_Q(H)] M_p^S \quad (3.11)$$

Aqui β é uma constante de ajuste; $P_Q(H)$ é uma função do tipo log-normal, H é um campo modal e σ_H um desvio padrão associado à cadeia Q ; e $M_p^S = \rho M_s$ é a magnetização de saturação da partícula, sendo ρ a densidade da partícula e M_s a magnetização da saturação do material da partícula. O modelo pode ser assim descrito em função do diâmetro, D_M , e campo modais e suas respectivas dispersões:

$$\Delta n(H; D_M, \sigma, \bar{H}, \sigma_H) = \Delta n_s \int [\sum_Q Y_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD \quad (3.12)$$

com

$$\Delta n_Q(H, D) = \left[1 - \frac{3}{x_Q} \coth(x_Q) + \frac{3}{x_Q^2} \right], \quad (3.13)$$

Sendo:

$$x_Q = \begin{cases} \frac{\pi M_p^s D^3 H}{6 \kappa_B T}, & \text{se } Q = 1. \\ \frac{\pi M_p^{ef} D^3 H}{6 \kappa_B T}, & \text{se } Q \geq 2. \end{cases} \quad (3.14)$$

onde $M_p^{ef} = Q M_p [1 + \beta \Phi(D) M_p^s Y_Q P_Q(H)]$ é a magnetização efetiva do aglomerado.

A partir deste modelo (Skeff Neto, et al., 2001), várias considerações e revisões, foram realizadas. Seja contribuindo com a consolidação do método (Gonçalves, 2004; Oliveira, 2009) seja pela inserção de distribuições de aglomerados de partículas (Gravina, 2005), bem como por meio de um estudo pormenorizado da interação magnética entre partículas e a minimização do tempo de ajuste computacional (Figueiredo, 2009). Até chegarmos ao modelo utilizado neste trabalho, onde a magnetização efetiva das cadeias leva em conta a distribuição do campo de anisotropia das partículas ($G(H)$) em torno de um campo modal, H_M , com dispersão σ_Q ; e considerando a interação do momentos magnéticos ($g(H)$) de uma dada partícula com o seu número de vizinhos ($\bar{N}_v = Q - 1$) é dada por:

$$M_p^{ef} = M_p^s Q \left[1 + Q M_p^s \Phi(D) Y_Q \bar{N}_v \left[B_i + \frac{B_h}{H_Q^M} g_Q(H) G_Q(H) \right] \right] \quad (3.15)$$

em que B_i e B_h é uma constante e a função de interação é dada por:

$$g_Q(H) = \tanh(\pi D^3 Q M_p^s \Phi(D) Y_Q \overline{N}_v H / 6 k_B T). \quad (3.16)$$

E a distribuição do campo de anisotropia é dada por:

$$G_Q(H) = \exp[-\ln^2(H/H_Q^M)/2\sigma_Q^2]. \quad (3.17)$$

Assim temos as expressões de ajustes utilizadas neste trabalho.

3.2.3 Obtenção dos dados de BME

Como já mencionado, as medidas de birrefringência são simples e o equipamento utilizado para as medidas também.

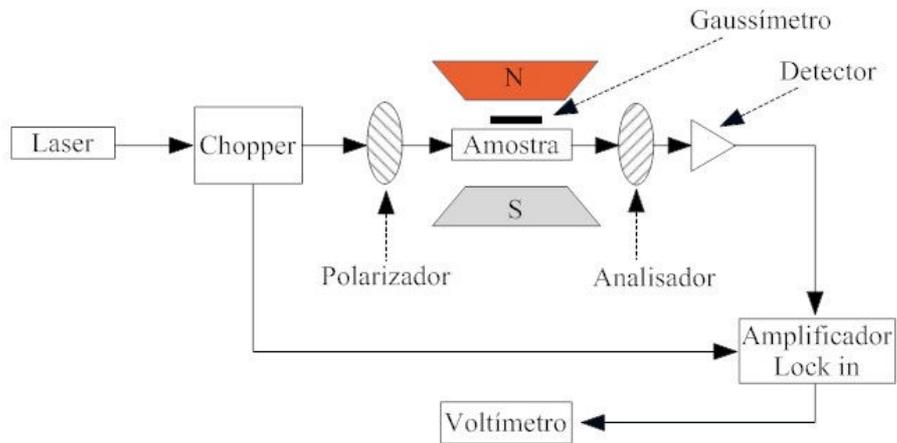


Figura 3.5 Diagrama do aparato utilizado na medida de birrefringência magneto-óptica.

A fonte de luz utilizada no experimento consiste em um laser de $\lambda = 632 \text{ nm}$. O feixe de luz passa por um chooper, que em conjunto com o *lock in* tem o objetivo de cortar o ruído e amplificar o sinal. Em seguida o feixe passa por um polarizador para garantir que a luz seja linearmente polarizada. Após atravessar o polarizador a luz passa pelo porta-amostras, de quartzo com espessura interna de 1 mm. Finalmente, o feixe de luz atinge o analisador- que está a 90° em relação ao polarizador- incidindo sobre um foto-detector. O sinal obtido chega

ao amplificador *lock in* e sua intensidade pode então ser medida com um voltímetro (Figura 3.5).

Enquanto a luz e o sinal óptico percorrem o caminho acima descrito, o campo magnético é aplicado. O campo é gerado por meio de um sistema de bobinas acoplado a uma fonte de corrente contínua podendo variar de 0 a 4000 Oe. A intensidade do campo externo aplicado é medida por meio de um gaussímetro, como disposto na Figura 3.5. Assim, a intensidade luminosa, I , é proporcional ao sinal da birrefringência (Bacri J.C. et al., 1986):

$$I = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{t_{\perp} t_{\parallel}} \left\{ \begin{aligned} & \cosh \Psi'' [\cos^2(\alpha + \beta) + \cos^2(\alpha - \beta)] \oplus \\ & \ominus 2 \sinh \Psi'' \cos^2(\alpha + \beta) \cos^2(\alpha - \beta) + \cos \Psi' [\cos^2(\alpha - \beta) - \cos^2(\alpha + \beta)] \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico da luz incidente; t_{\perp} e t_{\parallel} são, respectivamente, os coeficientes de transmissão perpendicular e paralelo ao campo; $\Psi' = 2\pi e \Delta n / \lambda$, sendo e a espessura da amostra; $e^{-\Psi''} = \sqrt{t_{\parallel} / t_{\perp}}$ e α e β os ângulos que o polarizador e analisador fazem com o campo, respectivamente.

Na montagem utilizada os polarizadores estão cruzados e ao mesmo tempo cada um está orientado a um ângulo de $\alpha = \beta = 45^\circ$ com relação à direção do campo \vec{H} aplicado. O feixe de luz incide numa direção perpendicular a esse plano. Considerando essa geometria a intensidade do sinal pode ser simplificada a:

$$I \cong E_0^2 t_{\parallel} \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\pi e \Delta n}{\lambda} \right). \quad (3.19)$$

Assim, para valores de $\pi e \Delta n / \lambda$ pequenos, o que geralmente ocorre na BME, o seno pode ser substituído pelo seu argumento e o valor da birrefringência passa a ser proporcional a \sqrt{I} .

3.3 Magnetização

Nessa seção faremos uma breve explanação sobre a técnica de medida de magnetização, uma vez que ela será utilizada como técnica suporte e não será abordada com maior grau de profundidade, dando um enfoque no fenômeno em si e no modelo teórico usado para o ajuste dos dados.

3.3.1 Magnetização em FMs

Como já ressaltado, cada partícula em um fluido magnético possui um momento magnético próprio, $\vec{\mu}$. Na ausência de um campo magnético, as partículas estão aleatoriamente orientadas e, portanto, não há uma magnetização líquida. Entretanto, quando aplicamos um campo magnético, as partículas tendem a alinhar seu momento intrínseco com esse campo, o que faz surgir uma magnetização líquida do sistema.

Para pequenas magnitudes de campo magnético a tendência das nanopartículas a se alinharem pode ser parcialmente superada pela agitação térmica. Mas com o aumento da intensidade do campo aplicado as partículas tornam-se cada vez mais alinhadas com a direção do campo. Esse movimento de alinhamento, intrínseco ou extrínseco, continua até que a magnetização atinja o seu valor de saturação (Rosensweig, 1997).

A partir da obtenção das curvas de magnetização em função do campo para um dado material podemos obter algumas características importantes da amostra como a estrutura dos domínios magnéticos, o campo remanescente, o campo coercivo, as interações interpartículas e a magnetização de saturação (Bacri, et al., 1986). Este último é o principal parâmetro da magnetização utilizado neste trabalho, além de uma discussão das interações partícula-partícula e formação de agregados.

Para a obtenção das curvas de magnetização podem ser utilizadas duas metodologias. Na primeira delas a amostra, à temperatura ambiente, é submetida a um campo magnético e em seguida congelada na temperatura desejada para que então seja variado o campo magnético e obtida a curva de magnetização, processo esse denominado FC (do inglês, Field Cooled). Na outra, a amostra é congelada o campo magnético aplicado, para que então seja obtida a curva de magnetização ZFC (Zero Field Cooled). Portanto, a principal diferença entre os dois processos é que, antes de começarmos o ciclo de histerese, no primeiro os momentos magnéticos das partículas estão alinhados em uma dada direção, enquanto que no segundo eles estão dispostos de maneira aleatória.

Para a obtenção do ciclo de histerese, neste trabalho, foi utilizado o método ZFC. Os experimentos iniciaram-se a campo nulo e aumentado até a um campo de 60 kOe, trecho V. Em seguida a intensidade de campo era reduzida passando pelo campo zero e chegando a um campo de -60 kOe, trecho X. E, finalmente, o campo magnético era novamente aumentado até fechar o ciclo em 60 kOe, trecho Y.

3.3.2 Modelo Utilizado

Sabendo que o momento magnético intrínseco das partículas que compõem o FM é dado por $\mu = M_s \frac{\pi D^3}{6}$ e que há uma polidispersão de tamanho associada a essas partículas a magnetização deste FM, como um todo, em função da intensidade de campo magnético aplicado, H , pode ser dada por

$$M(H) = \int_0^{\infty} M(D, H)P(D)dD \quad (3.20)$$

onde $M(D, H)$ é uma função Langevin de primeira ordem (Bacri, et al., 1996):

$$M(D, H) = M_s L'(x) = M_s \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] \quad (3.21)$$

Feita as mesmas considerações, do modelo de BME e já discutidas na seção anterior, que levam em conta, dentre outras coisas, a presença de aglomerados, a magnetização efetiva devido à interação magnética entre partículas e a distribuição do campo de anisotropia (Xu, et al., 1997; Skeff Neto, et al., 2001; Gravina, 2005; Figueiredo, 2009) podemos reescrever a equação 3.20 como:

$$M(H; \bar{D}, \sigma_D, \bar{H}, \sigma_H) = M_s \int [\sum_Q Y_Q L'(x_Q)] D^3 P(D) dD \quad (3.22)$$

onde, de maneira análoga à birrefringência, Y_Q é a fração de aglomerados do tipo Q (tal que, $\sum_Q Y_Q = 1$); D é o diâmetro das partículas com uma polidispersão $P(D)$; e $L'(x_Q)$ é uma Langevin modificada de primeira ordem descrita por:

$$L'(x_Q) = \left[\coth(x_Q) - \frac{1}{x_Q} \right] \quad (3.23)$$

O argumento dessa função de Langevin é dado por:

$$x_Q = \begin{cases} \frac{M_p^s H \pi D^3}{\kappa_B T \cdot 6}, \text{ para } Q = 1. \\ \frac{M_p^{ef} (H - h_c) \pi D^3}{\kappa_B T \cdot 6}, \text{ para } Q \geq 2. \end{cases} \quad (3.24)$$

Onde h_c é o campo coercivo devido à interação entre partículas no aglomerado e a magnetização efetiva é dada por:

$$M_p^{ef} = M_p^s Q \left[1 + Q M_p^s \Phi(D) Y_Q \bar{N}_v \left[\frac{A}{H-h_c} + B_i + \frac{B_H}{H_Q^M} g_Q(H) G_Q(H) \right] \right] \quad (3.25)$$

Onde A e B_i são constantes e a função de interação das partículas dada por:

$$g_Q(H) = \tanh(\pi D^3 Q M_p^s \Phi(D) Y_Q \bar{N}_v (H - h_c) / 6 k_B T) \quad (3.26)$$

e a distribuição em torno do campo de anisotropia, para $Q \geq 2$, é dada por:

$$\begin{cases} G_Q(H) = 1 - [\tanh(Y_Q W_Q)]^2 \\ W_Q = [(H_Q^M - h_c)/H] + [H/(H_Q^M - h_c)] \end{cases} \quad (3.27)$$

Capítulo 4

Amostras e caracterizações preliminares

As amostras de FM, mesmo que produzidas segundo um mesmo protocolo, podem ter características bem diversas umas das outras. Essa diferença faz com que seja necessária uma caracterização individual, que permita aferir as semelhanças e discrepâncias entre elas. Nesse capítulo descreveremos como as amostras, aqui utilizadas, foram preparadas e o resultado de medidas básicas destas amostras, que serão parâmetros utilizados no decorrer deste trabalho.

4.1 Síntese das amostras

Neste trabalho foram utilizadas três amostras de FM, sendo duas amostras formadas por nanopartículas diretamente dispersas no líquido carreador e uma baseada num compósito de partículas isoladas por um polímero.

A síntese das duas amostras diretamente dispersas em água foi realizada no Laboratório de Manipulação de Amostras do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB pelo químico Marcelo Parise. Para ambas as amostras foi utilizado um protocolo de quatro estágios (Gunther, et al., 1993). No primeiro estágio é obtida uma mistura de íons de ferro (II) e ferro (III), seguida de precipitação química por adição de base. Em seguida o material precipitado é resuspenso em uma solução aquosa de baixo pH (1,6-2). Então, a superfície das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) é funcionalizada com a adição de uma solução quente de ácido cí-

trico, sob forte agitação. Finalmente, a amostra de FM é estabilizada em um pH = 7, com adição de uma solução básica.

A última amostra utilizada, de maghemita encapsulada por Dextran, foi produzida por um protocolo multifases e sintetizada pela aluna Kely Lopes e sua orientadora Prof. Patrícia P. P. Sartoratto (Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás –UFG). Primeiramente, uma solução aquosa contendo íons de ferro (II) e ferro (III) foi misturada com uma solução contendo Dextran. Em seguida, partículas de magnetita encapsuladas por Dextran foram coprecipitadas em uma solução alcalina. Depois, o precipitado foi agitado por 20 horas na presença de ar, para assegurar a completa oxidação da magnetita em maghemita. Então, a suspensão foi centrifugada e o precipitado lavado com água deionizada até obtermos um pH = 7. Finalmente, a amostra de maghemita encapsulada por Dextran foi obtida adicionando água deionizada e submetendo a solução a 20 minutos de ultrassom. Como resultado deste mecanismo de produção o Dextran acaba por formar um compósito com várias partículas “presas” no seu interior.

4.1.1 Parâmetros das amostras-mãe

Definimos, aqui, amostra-mãe como aquela que não foi submetida a nenhum processo físico ou químico após a sua síntese, ou seja, a amostra original assim como foi sintetizada. Todas as amostras-mãe foram caracterizadas via MET e BME. A partir da microscopia eletrônica obtivemos os diâmetros e as polidispersões (Figura 4.1 a Figura 4.6)

Para a primeira amostra produzida a partir do protocolo de quatro estágios descrito na seção anterior, intitulada MCit, obtivemos (a partir do ajuste de birrefringência) uma concentração de partículas de $2,01 \cdot 10^{17} p/cm^3$ e a partir das micrografias um diâmetro médio de 9,05 nm e um índice de dispersão de 0,19 (figuras 4.1 e 4.2).

Para a amostra intitulada MKa, também produzida segundo o protocolo de quatro estágios, obtivemos (a partir do ajuste de birrefringência) uma concentração de partículas de $2,90 \cdot 10^{17} \text{ p/cm}^3$, um diâmetro médio de 8,50 nm e um índice de dispersão de 0,15 (figuras 4.3 e 4.4).

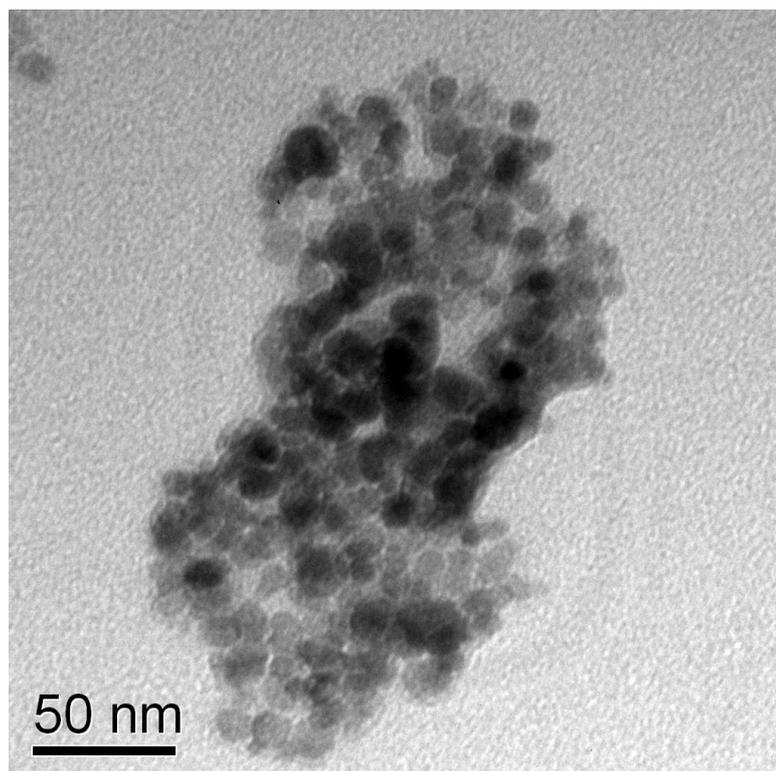


Figura 4.1 Micrografia da amostra MKa

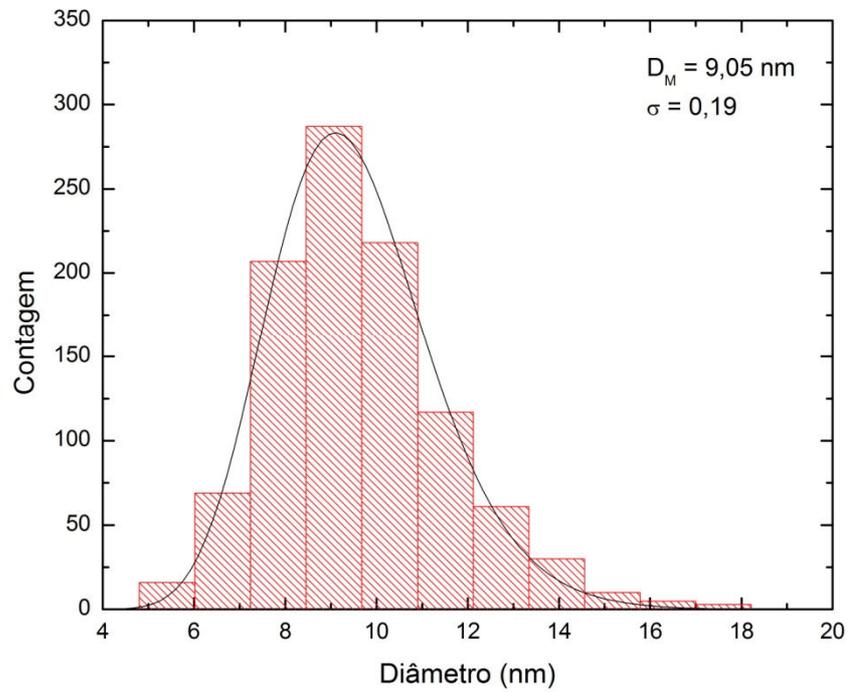


Figura 4.2 Histograma gerado a partir do conjunto de micrografias da amostra MCit.

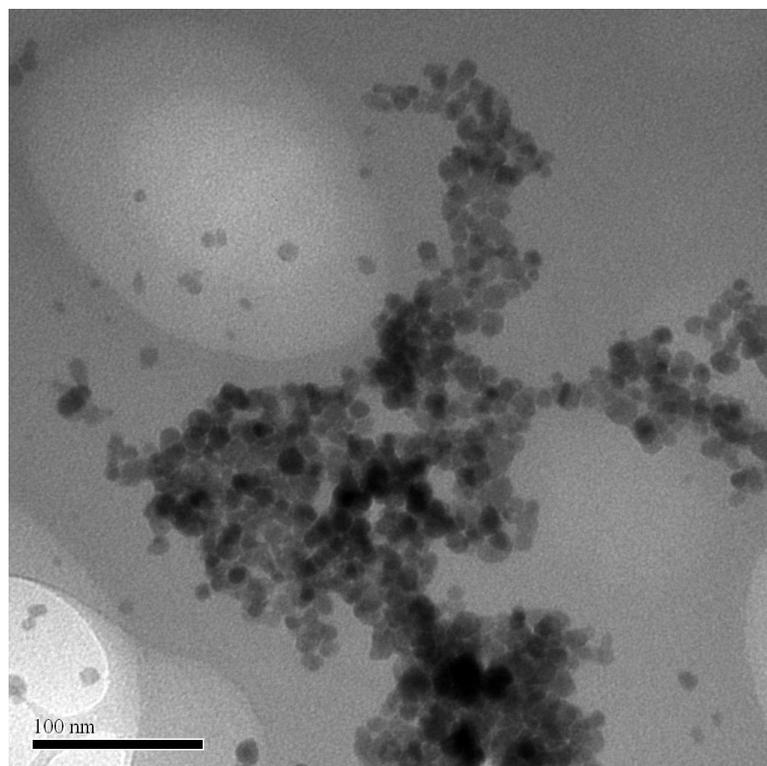


Figura 4.3 Micrografia da amostra MKa.

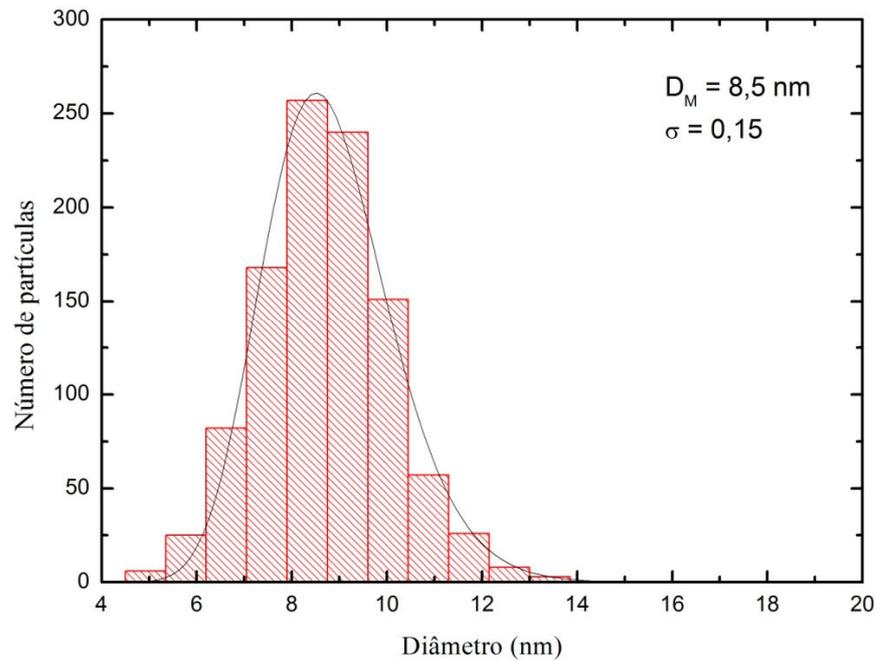


Figura 4.4 Histograma gerado a partir do conjunto de micrografias da amostra MKA.

Para a amostra maghemita encapsulada por Dextran, MDex, obtivemos um diâmetro médio de 7,10 nm e uma polidispersão de 0,26 (Figura 4.5 e 4.6). A amostra apresentou uma concentração de $4,6 \times 10^{16} p/cm^3$. Para a amostra MDex ainda foi observado que o compósito apresentava um número médio de 7 partículas encapsuladas pelo polímero de Dextran.

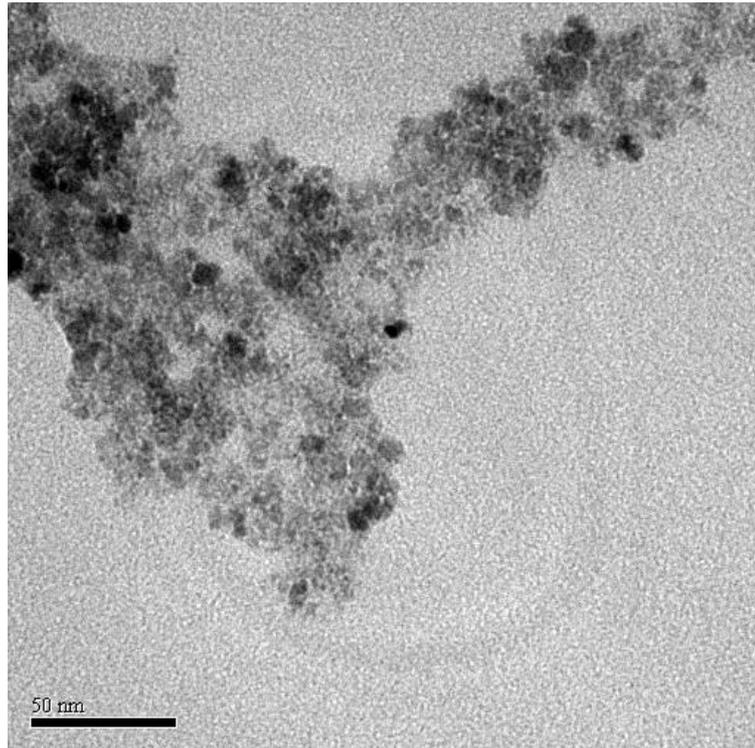


Figura 4.5 Micrografia da amostra MDex.

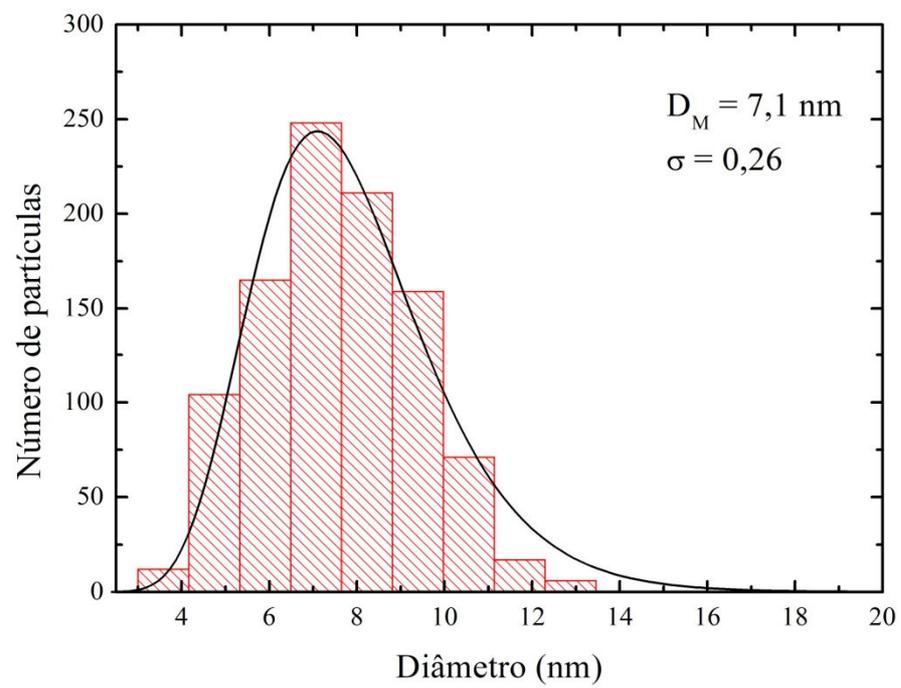


Figura 4.6 Histograma gerado a partir do conjunto de micrografias da amostra MDex

Assim temos um quadro resumo das três amostras utilizadas neste trabalho:

Tabela 4.1 Parâmetros das amostras utilizadas

	MCit	MKa	MDex
D_M (nm)	9,05	8,50	7,10
σ	0,19	0,15	0,26
Concentração (p/cm^3)	$2,01 \cdot 10^{17}$	$2,90 \cdot 10^{17}$	$4,60 \cdot 10^{16}$
Material da nanopartícula	Magnetita	Magnetita	Maghemita
Funcionalização	Ácido Cítrico	Ácido Cítrico	Dextran

Capítulo 5

Resultados e Discussões: Análise Qualitativa

Depois de contextualizar o trabalho e traçar um panorama básico das amostras, começaremos neste capítulo o desenvolvimento do trabalho baseado nos novos aparatos. Neste capítulo serão apresentados o equipamento e uma análise qualitativa da sua fase inicial. Nessa análise qualitativa serão abordadas, além dos dados preliminares da sedimentação magnética, os dados de Birrefringência e de Microscopia Eletrônica de Transmissão que foram usadas no protocolo inicial de validação do experimento.

5.1 Sedimentação Magnética: Método da Força

O aparato desenvolvido nesse trabalho, baseado na balança de Davis (Davis, 1993), é capaz de estimar características básicas dos FM's como o número médio de aglomerados (Q) e sua dispersão σ_Q , bem como fornecer informações de caráter magnético, como a susceptibilidade magnética da amostra (χ). O aparato, além de ser extremamente simples e barato, permite o monitoramento da síntese do fluido. Esta característica nos possibilita ajustar algum parâmetro externo durante a síntese de maneira que certos parâmetros desejados na amostra sejam obtidos de acordo com a aplicação. O experimento, associado ao modelo teórico desenvolvido (abordado no Capítulo 6), permite ainda avaliar o tempo de sedimentação da amostra, quando submetida a um gradiente de campo magnético, e em última instância um prazo de validade para a utilização do FM.

Nesta seção nos dedicaremos à descrição do aparato experimental. Em seguida, serão apresentados resultados do experimento para a amostra MCit bem como apresentado um protocolo para a obtenção de uma amostra com diâmetro médio inferior a amostra-mãe, a partir da diluição e da utilização do aparato experimental.

5.1.1 Histórico do uso de balanças no magnetismo

O uso de balanças para explicar fenômenos físicos associados ao magnetismo não é recente. Dentre outros, já em 1896 Eötvös usou uma balança de torção para medir a não uniformidade do campo magnético terrestre (Eötvös, 1896). Em 1934 Rankine usou uma balança similar para demonstrar o caráter paramagnético, ou diamagnético, de alguns materiais quando imersos em campos magnéticos de baixa intensidade (Rankine, 1934). Baseado na balança de Rankine, Davis propôs um método para medir a susceptibilidade magnética usando uma balança de precisão (Davis, 1993).

A balança de Davis era uma adaptação de uma microbalança comercial. Ele incluiu ímãs permanentes sobre a balança de maneira tal que, a leitura da balança fosse proporcional à força magnética entre a amostra e o ímã. Assim, foi possível medir a susceptibilidade magnética, χ , da amostra.

O método apresentado neste trabalho é baseado na balança de Davis e decorrência de um projeto desenvolvido em parceria de Sousa e Skeff Neto para avaliar o rendimento em material magnético na síntese de fluidos magnéticos (Sousa, 1998). Foram feitas adaptações para medidas de fluidos e nanopartículas magnéticas. O seu detalhamento será mostrado na subseção seguinte.

5.1.2 Descrição do sistema da balança analítica magnética

Apesar de ser uma montagem simples, é necessário dedicarmos esta subseção à descrição do equipamento. Ele consiste em uma adaptação de uma balança analítica, presente em quase todos os laboratórios, na qual foi acoplado um suporte para inserir a amostra e um ímã permanente (Figura 5.1).

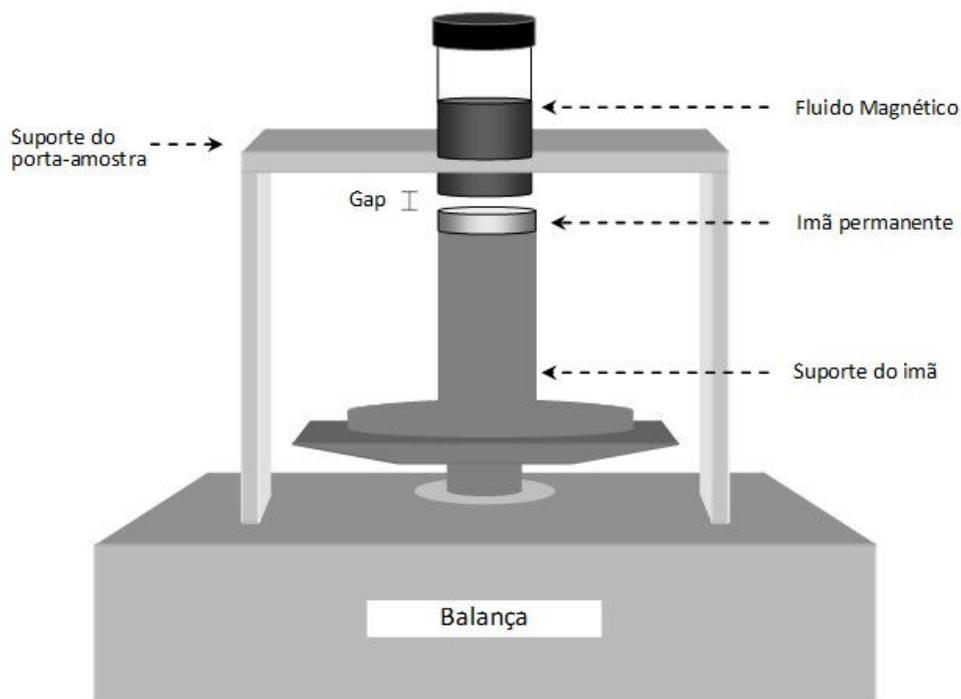


Figura 5.1 Esquema do aparato experimental do equipamento baseado na balança analítica. O sistema é projetado de maneira que ímã e seu suporte são dispostos sobre o prato da balança e, por meio de um suporte, a amostra e o porta-amostras são posicionadas acima do ímã, sem que haja contato entre eles.

Nesta disposição o suporte do ímã, juntamente com um ímã permanente -de diâmetro 10 mm e altura de 5 mm- de neodímio (NdFeB) com simetria axial e remanência de 12,1 kG fixado na sua extremidade superior, é colocado sobre o prato da balança. Alinhado com o eixo da balança é posicionado um segundo suporte, o do porta-amostras (10 mm de diâmetro e 25 mm de altura). O suporte do porta-amostras foi projetado de maneira a não haver contato entre ele e o prato da balança nem com o ímã, e seu suporte. De forma que o porta-amostras pode ser colocado, ou retirado, independentemente do restante da estrutura. Desta forma, há uma pequena separação (~3,5 mm) entre a superfície do ímã e a parte inferior do porta-

amostras (“*gap*”). Todo o material usado para confeccionar o sistema é não magnético, visando minimizar interferência. Antes de iniciar qualquer medida a balança é zerada, sem amostra.

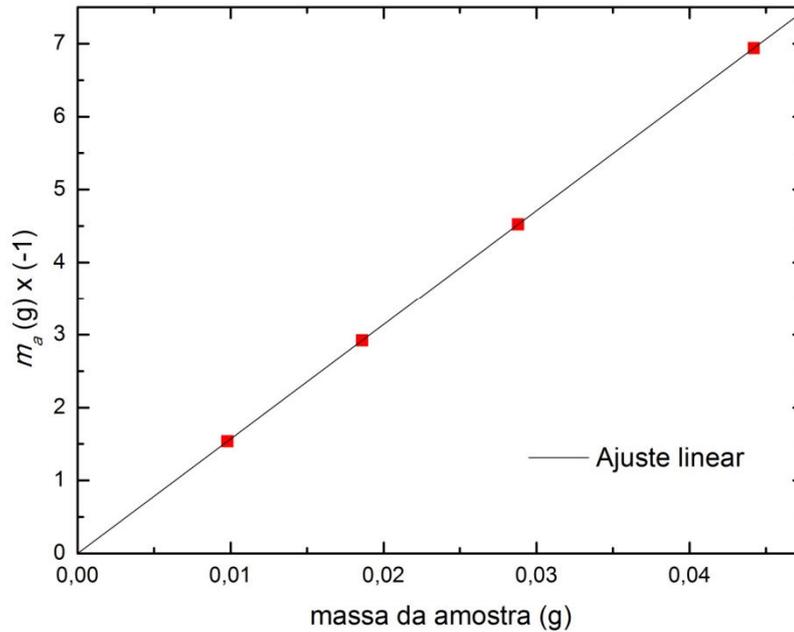


Figura 5.2 Gráfico da massa aparente detectada pelo sistema versus a massa real da amostra padrão de ferrita de cobalto. Resultado que comprova linearidade do sistema.

Para avaliar a linearidade do sistema diversas massas de uma amostra padrão, policristalina, de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) levemente comprimida foram medidas. O resultado da massa aparente observada (m_a) em função da massa da amostra é mostrado na Figura 5.2 e comprova a linearidade do sistema.

5.2 Análise qualitativa dos dados iniciais

Para avaliarmos a aplicabilidade da técnica, inicialmente foi proposto um protocolo de medição. Segundo esse protocolo inicial seriam feitas medidas de MET, BME e da Balança

para diluições diferentes da amostra MCit, sendo que entre as medidas a amostra era sujeita a uma homogeneização usando o ultrassom.

Foram feitas 17 diluições, sendo o intervalo de diluição aumentado gradualmente (1:1,2; 1:1,4; 1:1,6; 1:1,8; 1:2; 1:2,2; 1:2,5; 1:3; 1:3,5; 1:4; 1:4,5; 1:5; 1:6; 1:8; 1:10; 1:12; 1:14). Para a amostra 1:2, por exemplo, uma parte da “amostra mãe” é diluída em uma parte de solvente, no caso água deionizada, formando assim uma solução contendo 50% da amostra inicial. Além das diluições foram feitas medidas da amostra original, totalizando 18 conjuntos de medidas.

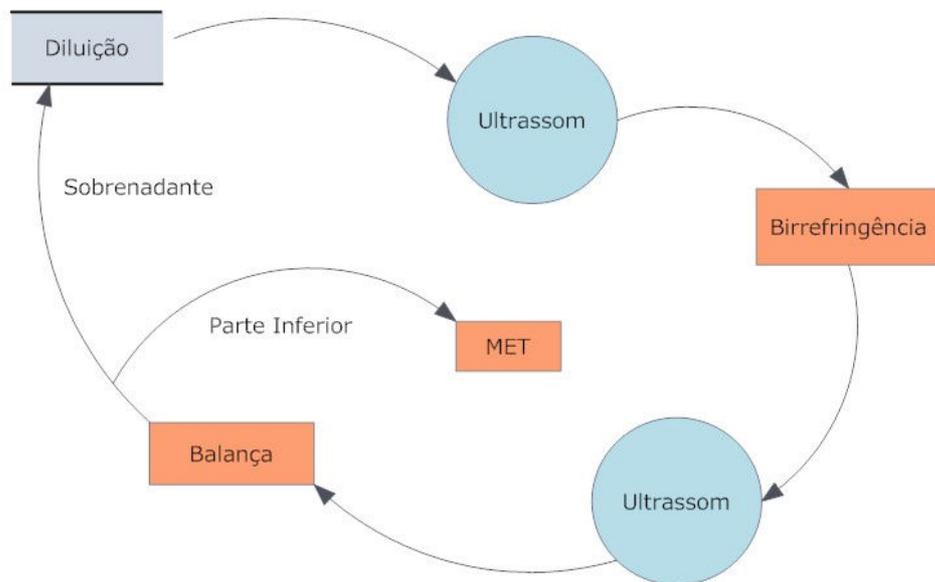


Figura 5.3 Diagrama do protocolo de medição utilizado na amostra MCit

Para o estudo de validação foi elaborado um protocolo que abrangia desde a diluição até a realização de medidas experimentais. O protocolo de medidas e de diluição (Figura 5.3) consistiu nas seguintes fases:

1. Cada amostra foi diluída na concentração desejada;
2. Após a diluição, com o fim de homogeneizar o sistema, a amostra diluída foi submetida a 10 minutos de banho de ultrassom à temperatura ambiente;

3. Foi realizada medida de BME;
4. Após a medida de BME a amostra foi submetida novamente ao banho de ultrassom (US), nas mesmas condições anteriores, com o intuito de quebrar possíveis cadeias formadas na presença de campo magnético;
5. Foi realizada a medida na Balança Magnética;
6. Depois de atingida a saturação a amostra foi separada, através de uma micropipeta, em duas partes (superior e inferior);
7. A parte superior (sobrenadante), presumidamente contendo partículas com diâmetro médio inferior à outra (decantada), foi volumetricamente diluída a partir da amostra anterior, recomeçando, assim, um novo ciclo a partir da etapa 1;
8. A parte inferior (decantada) ficou reservada. Sendo que, em algumas amostras foram realizadas medidas de MET.

5.2.1 Resultados preliminares da massa aparente

Como já descrito, foram feitas 18 diluições e para todas elas foram realizadas medidas na balança. Sendo que alguns desses dados experimentais são mostrados na Figura 5.4.

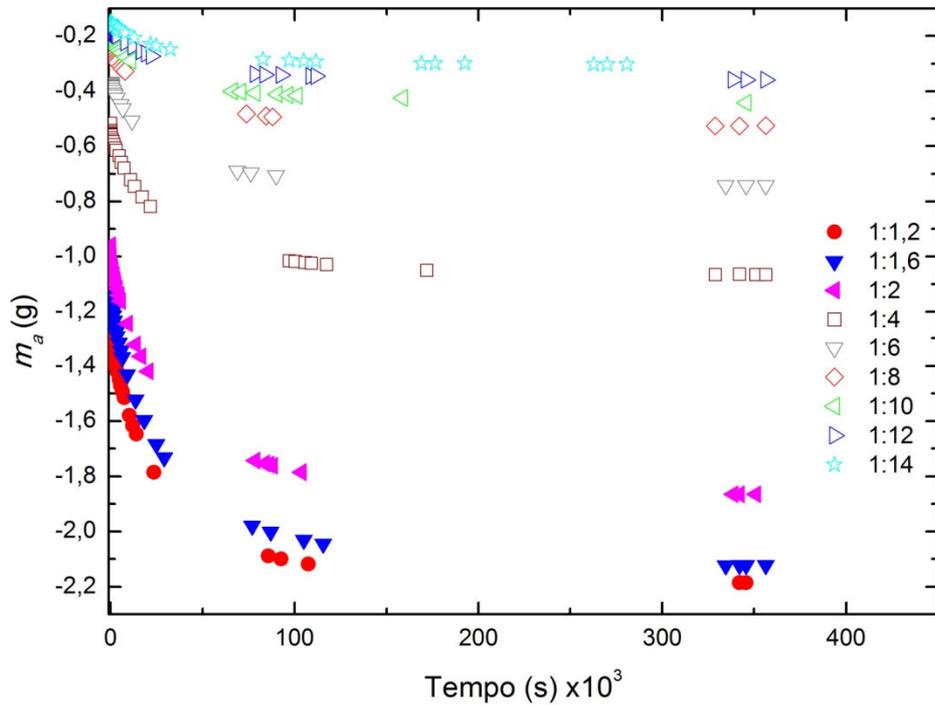


Figura 5.4 Dados experimentais preliminares da massa aparente para diluições da amostra MCit . Onde observamos uma redução do módulo do valor inicial da massa aparente, e da sua variação, em função do aumento da diluição.

Como esperado, há uma redução na variação do valor da massa aparente em função do aumento da diluição (redução da concentração) da amostra, para o mesmo volume de FM. Quanto menor a fração volumétrica de partículas presente na amostra, $\Phi(D)$, menor o valor da força magnética entre ímã e amostra. Assim, observamos uma redução do módulo do valor da massa inicial (m_i). E, devido à mesma razão, observamos uma redução na intensidade de variação da massa aparente.

5.2.2 Resultados preliminares de Birrefringência

De forma análoga ao realizado em medidas na balança, foram realizadas 18 medidas de BME sendo que algumas destas são mostradas na Figura 5.5 a) e b). Na Figura 5.5 a) observamos o comportamento típico de uma curva de BME para fluidos com alta concentração, ou seja, fluidos nos quais não podemos meramente tomar a birrefringência como $\Delta n \propto I^{1/2}$, uma vez que a aproximação para pequenos argumentos da [equação 3.19](#) deixa de ser válida (Gravina, et al., 2005; Bacri, et al., 1996). Entretanto, para diluições maiores, como as registradas para diluições maiores que 1:6 (Figura 5.5.b), tal aproximação pode ser utilizada, uma vez que os valores da função seno e o valor dos seus argumentos são muito próximos.

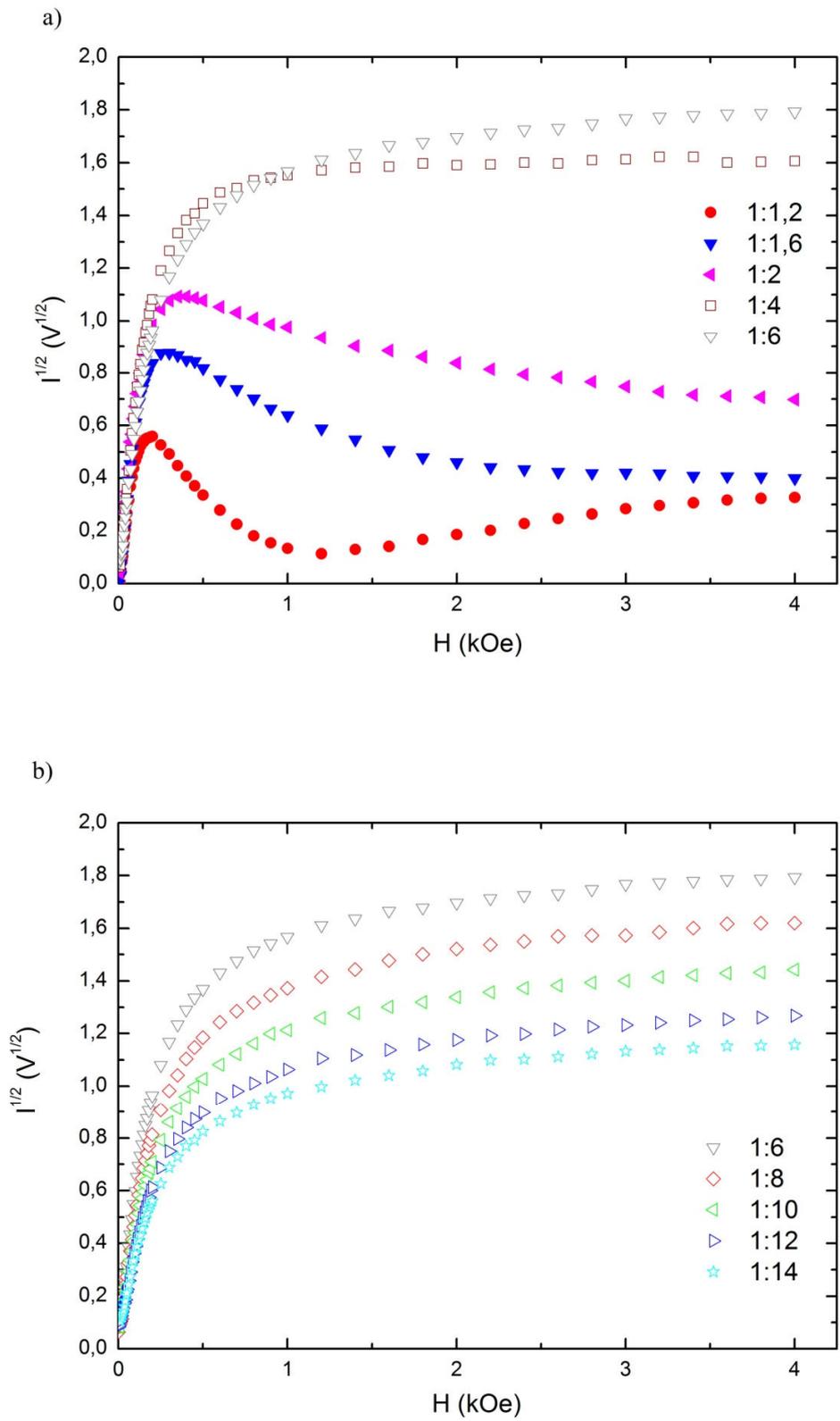


Figura 5.5 Dados experimentais preliminares de BME para diluições da amostra MCit. Em a) observamos o trecho em que há um aumento do valor da birrefringência na saturação em função da diluição, bem como o comportamento senoidal do sinal para as amostras com maior concentração. Em b) observamos o trecho onde o aumento da diluição acarreta uma redução do sinal na saturação.

Esse comportamento senoidal das medidas de birrefringência em função da concentração (ou diluição) é ressaltado quando apresentamos a intensidade do sinal da amostra a um dado campo, no caso a 4 kOe, em função da concentração (Figura 5.6).

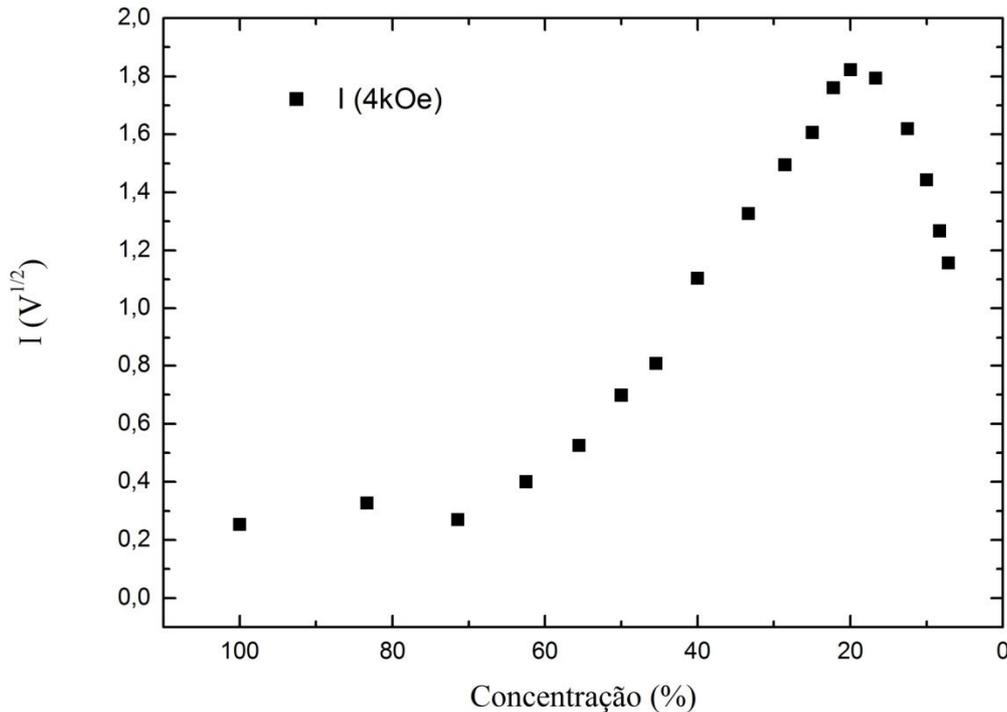


Figura 5.6 Variação do sinal da BME a 4kOe em função da concentração (obtida a partir da diluição volumétrica), em termos percentuais da amostra mãe (onde o ponto com concentração a 100% é a amostra mãe e o ponto com 50% é a amostra 1:2).

Observe que no trecho de até cerca de 20% de amostra mãe na solução, podemos notar a predominância do aumento da intensidade do sinal da birrefringência devido ao aumento da intensidade da transmissão de luz. Porém para o trecho de diluições com fração de FM menor que 20% a característica preponderante é a redução da intensidade devido à redução de $\Phi(D)$, o que reduz a quantidade de partículas responsáveis por gerar a diferença entre os índices de refração na direção paralela e perpendicular à direção do campo magnético.

5.2.3 Resultados de MET

Para avaliarmos se realmente ocorreu uma variação de diâmetro médio (D_M) das partículas após os sucessivos procedimentos, algumas diluições da amostra MCit foram selecionadas para uma nova microscopia. Os ajustes dos diâmetros e das suas dispersões, bem como as micrografias das amostras diluídas, são mostradas da Figura 5.7 à Figura 5.16:

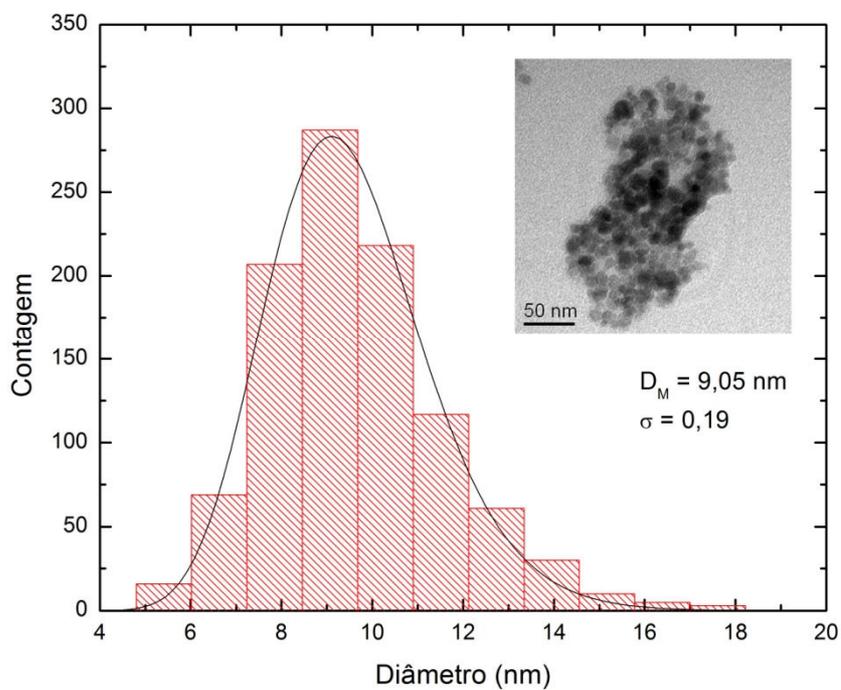


Figura 5.7 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:1. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

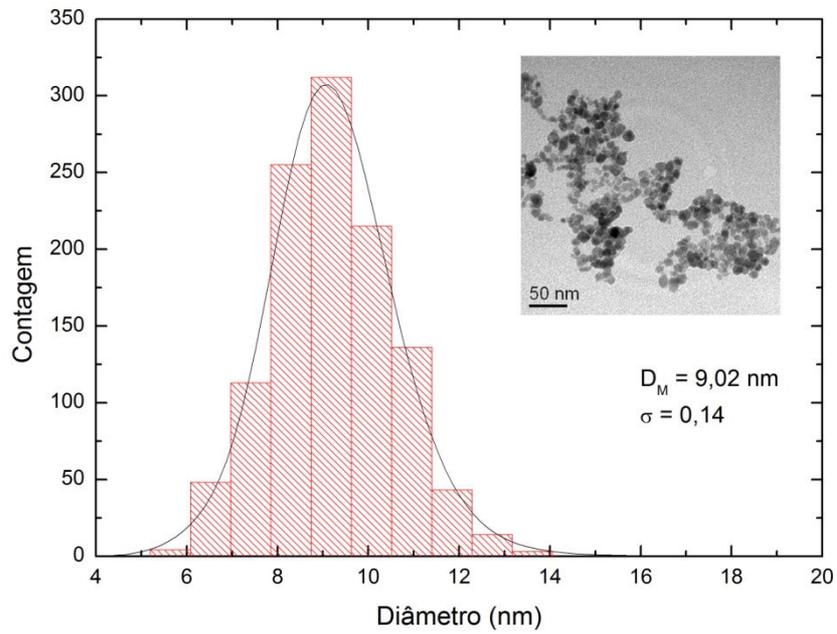


Figura 5.8 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:1,2. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

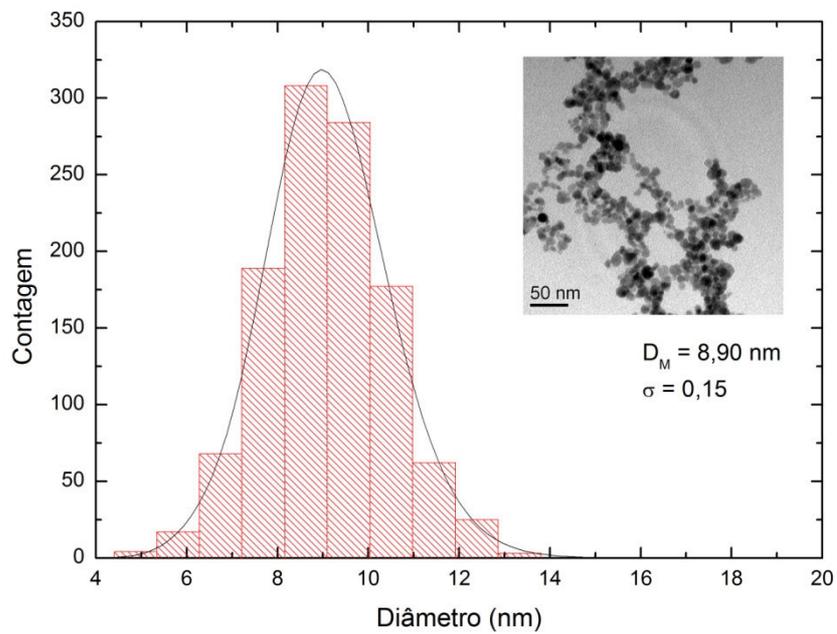


Figura 5.9 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:1,6. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

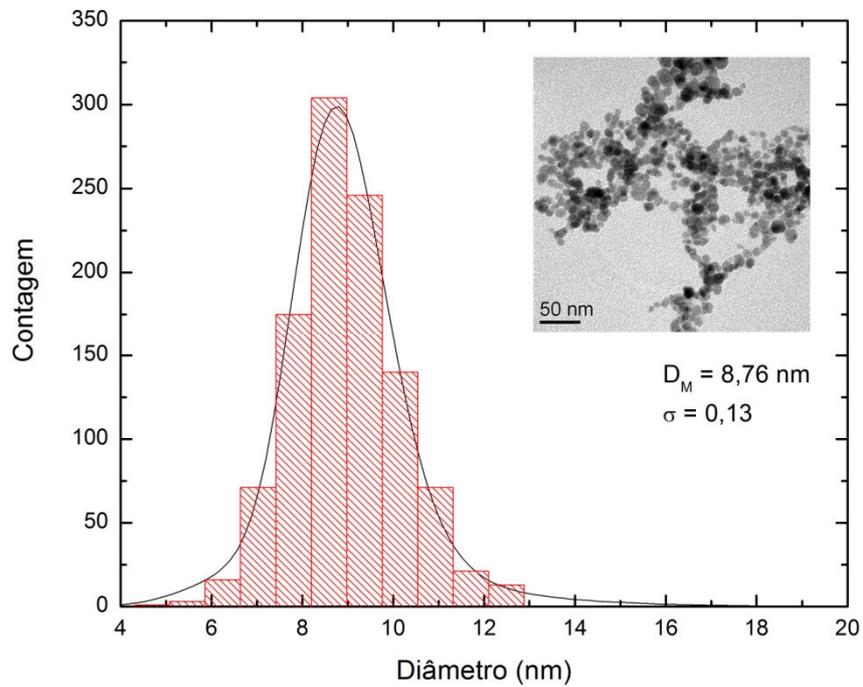


Figura 5.10 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:2. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

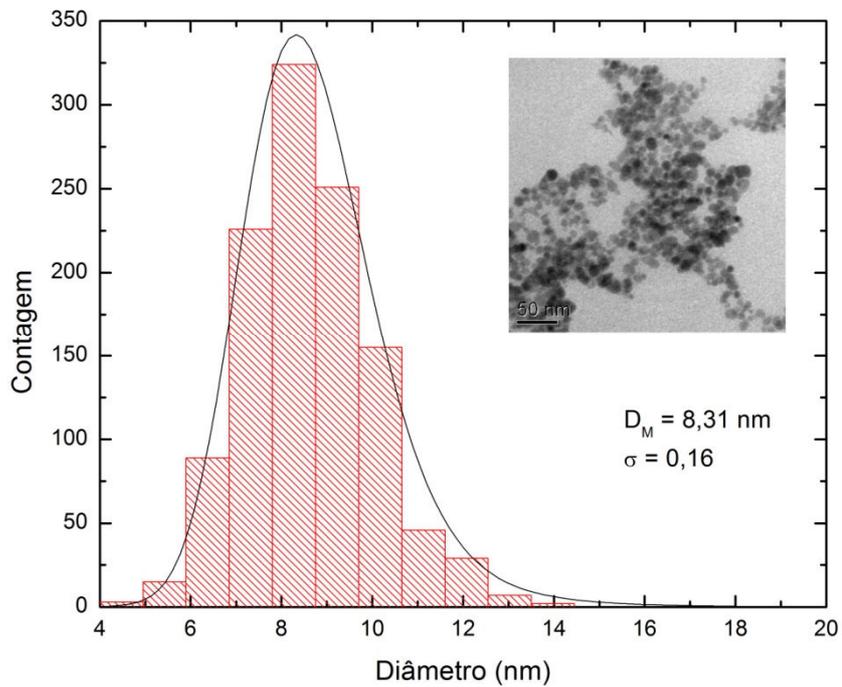


Figura 5.11 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:4. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

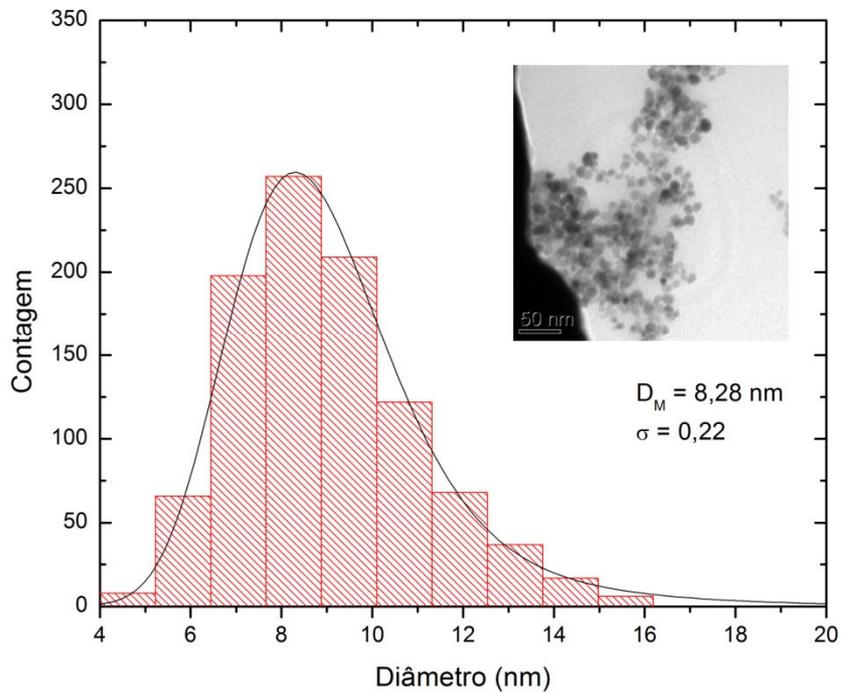


Figura 5.12 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:6. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

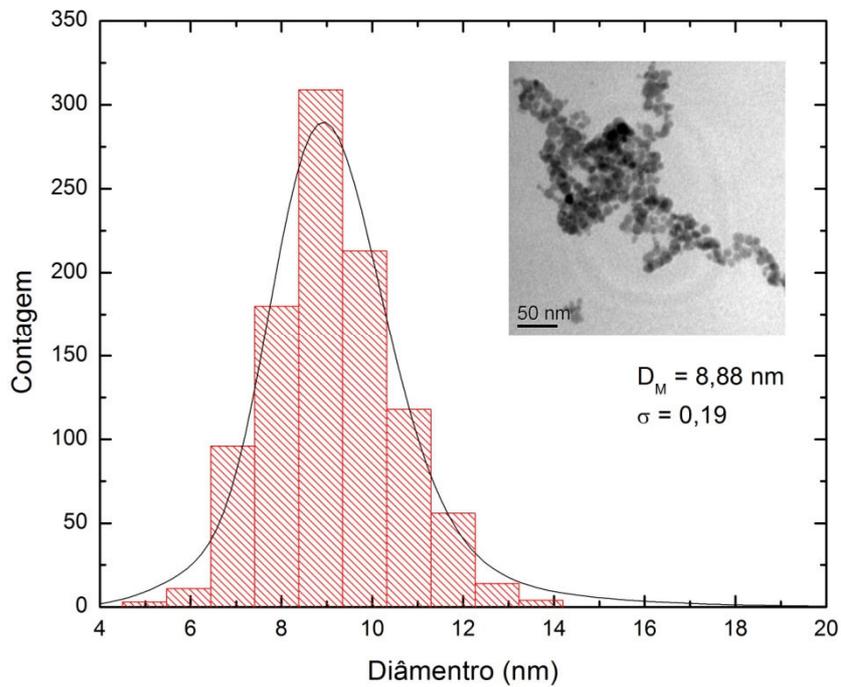


Figura 5.13 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:8. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

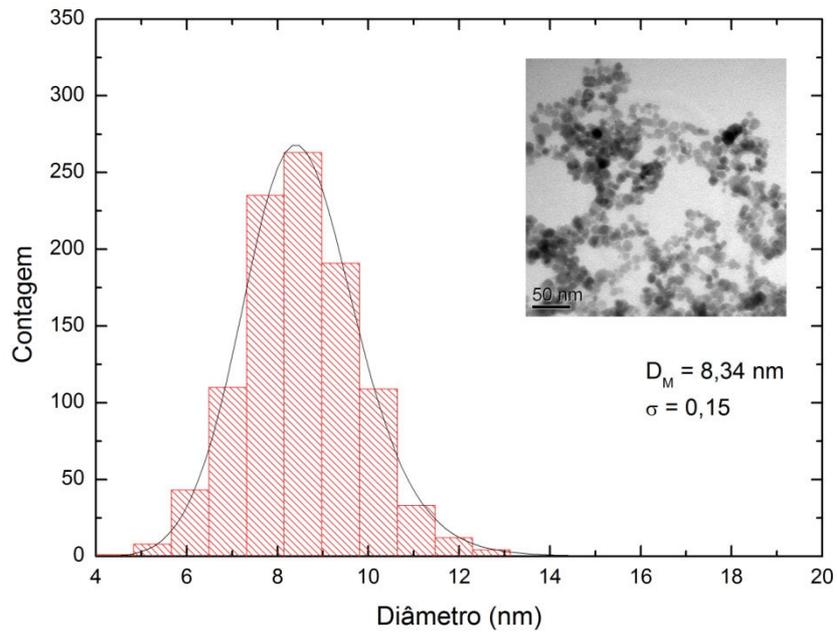


Figura 5.14 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:10. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

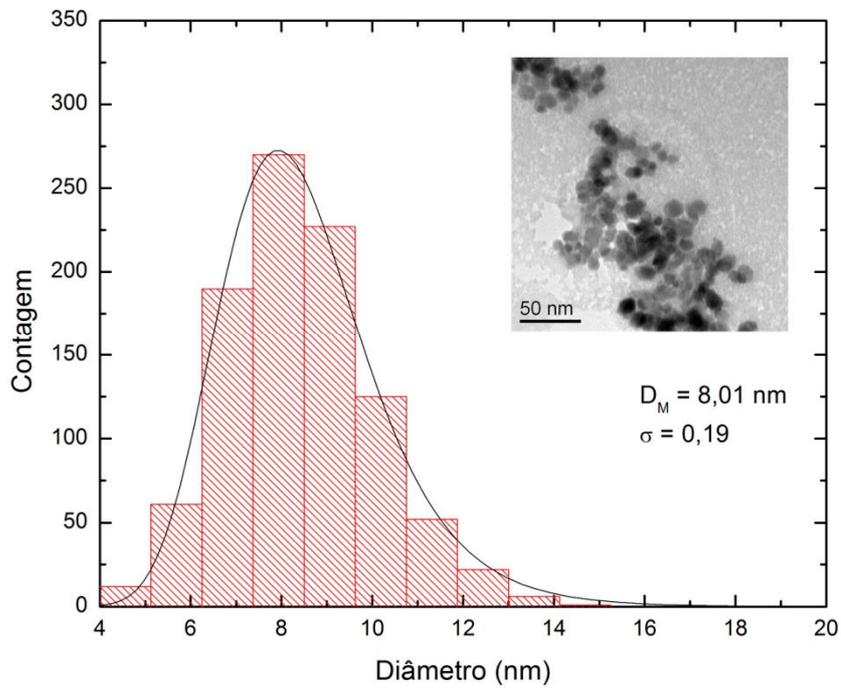


Figura 5.15 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:12. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

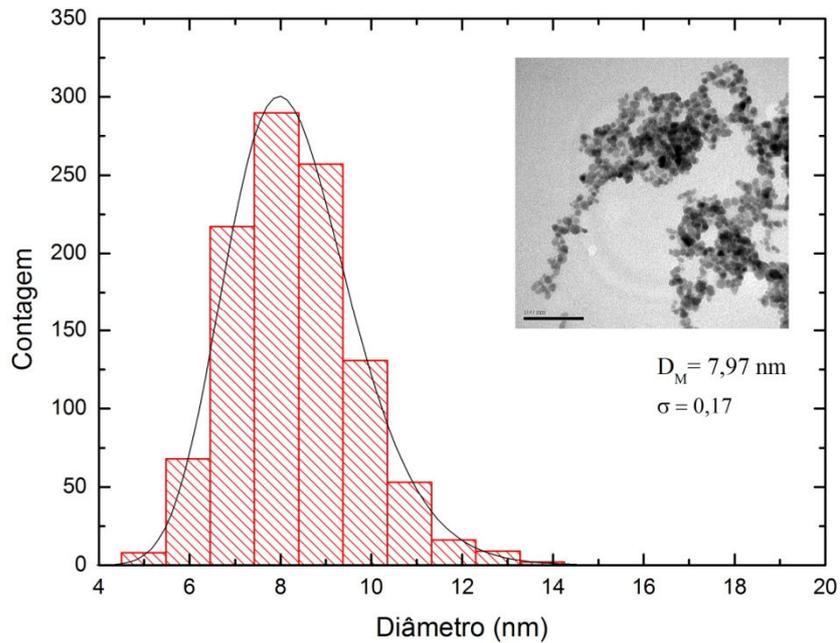


Figura 5.16 Histograma gerado a partir da amostra MCit 1:14. No detalhe observamos uma micrografia da respectiva amostra.

Os valores obtidos para D_M e σ foram agrupados na tabela abaixo:

Tabela 5.1: Dados do ajuste dos diâmetros

Diluição	Diâmetro (nm)	Polidispersão
1:1	9,05	0,19
1:1,2	9,02	0,14
1:1,6	8,90	0,15
1:2	8,76	0,13
1:4	8,31	0,16
1:6	8,28	0,22
1:8	8,88	0,15
1:10	8,34	0,15
1:12	8,01	0,19
1:14	7,97	0,17

Por meio dos resultados pode ser observada uma redução sistemática do diâmetro de acordo com a redução da concentração (aumento da diluição), como mostrado na Figura 5.17,

embora não tenhamos nenhuma tendência de comportamento explícita com relação à polidispersão da amostra.

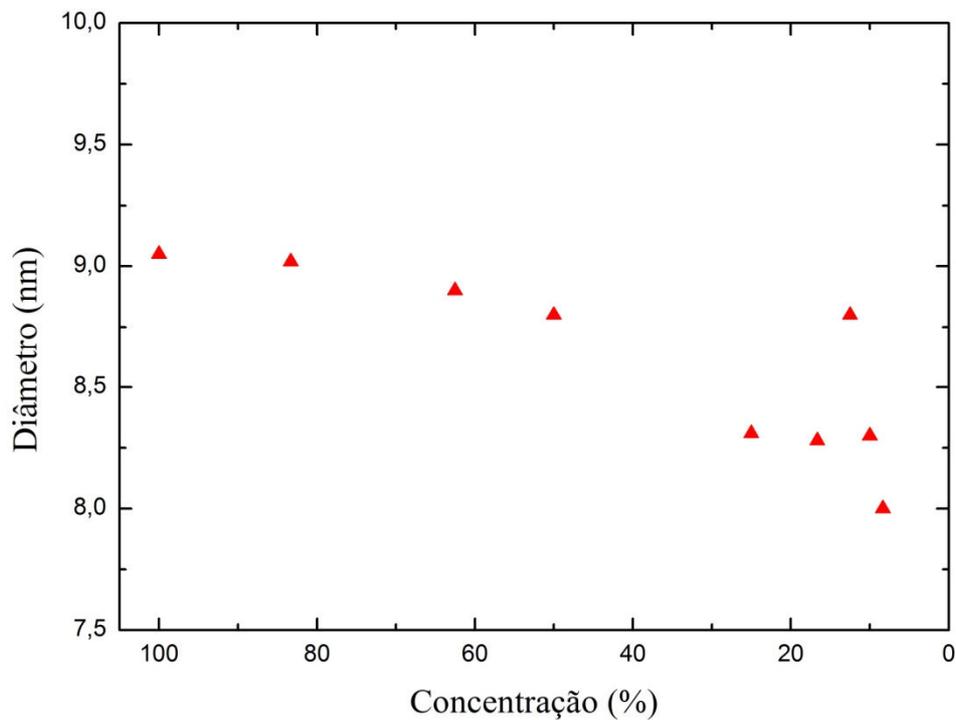


Figura 5.17 Variação do diâmetro em função da concentração percentual da amostra mãe obtida a partir da diluição volumétrica adotada no protocolo de medição. Onde o ponto com concentração a 100% é a amostra mãe e o a 50% é a amostra 1:2.

Essa tendência mostra a capacidade de utilização do protocolo de medição para a obtermos um fluido com do diâmetro médio menor do FM que a amostra mãe. O fato da montagem experimental provocar uma sedimentação em que as partículas com maior diâmetro são atraídas mais rapidamente para a parte inferior do porta-amostra, devido ao gradiente de campo magnético, faz com que a densidade de partículas com diâmetro menor na parte superior do porta-amostra seja maior que na inferior. Ou seja, para um tempo qualquer, após o início do experimento, se retirarmos a parte superior da amostra (como no protocolo utilizado) e a

utilizarmos para uma nova diluição esta nova diluição terá, em regra, menor diâmetro médio que a amostra anterior.

Capítulo 6

Resultados e Discussões: Análise Quantitativa

As medidas de massa aparente, m_a , apresentadas no capítulo anterior foram todas obtidas manualmente. No entanto, devido à grande duração do experimento (> 5 dias) e grandes intervalos de tempo sem a coleta de dados acabou por tornar inviável a análise quantitativa. A partir dessa dificuldade surgiu a necessidade de automatização da aquisição de dados.

Uma vez automatizada a aquisição e apresentado, neste capítulo, o modelo teórico para a análise dos resultados, tornou-se possível avaliar algumas mudanças de configurações no aparato, a repetibilidade do experimento, estimar o tempo de precipitação de aglomerados e, mesmo, estender a montagem experimental para uma abordagem óptica. Essas abordagens, associadas à utilização de técnicas de caracterização tradicionais com uma revisão de seus modelos teóricos são o enfoque deste capítulo.

6.1 Avaliação da Magnetização da amostra MKa

Antes de começarmos o estudo quantitativo do equipamento proposto no capítulo anterior é conveniente investigar as propriedades magnéticas da amostra utilizada ao longo deste estudo. Para isso foram feitas medidas usando o protocolo ZFC partindo de um campo nulo e variando de 60 kOe à -60 kOe para o pó nanoestruturado da amostra MKa (partículas antes de serem suspensas e estabilizadas). As medidas foram realizadas a 300 K e a 5 K e os dados experimentais, no intervalo de -2 kOe e 2 kOe, são mostrados na Figura 6.1 e Figura 6.2.

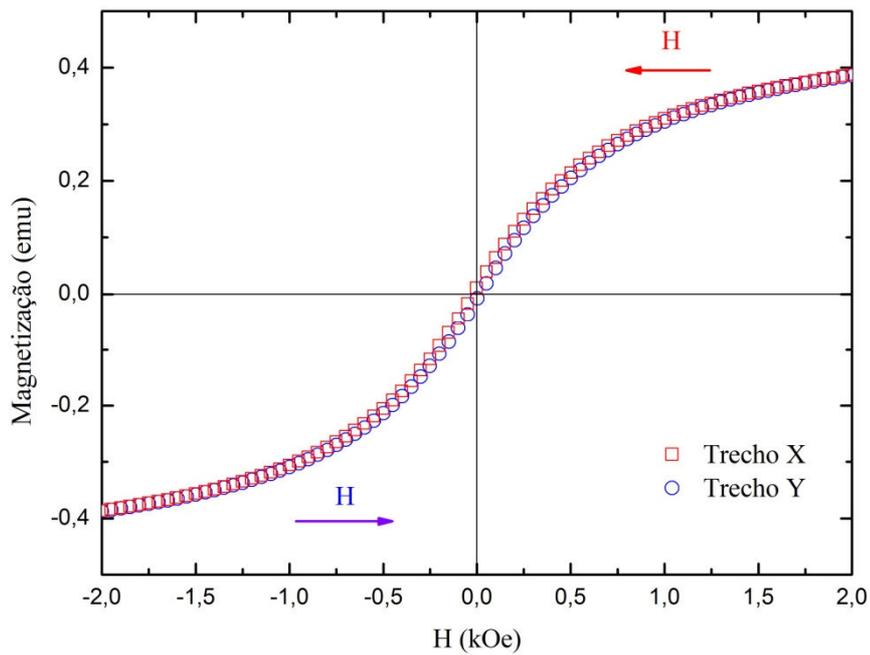


Figura 6.1 Dados experimentais de magnetização para a amostra MKa à 300 K no trecho de -2 kOe a +2 kOe. Onde, praticamente, não há histerese das curvas de decréscimo de campo (vermelho) e aumento de campo (azul).

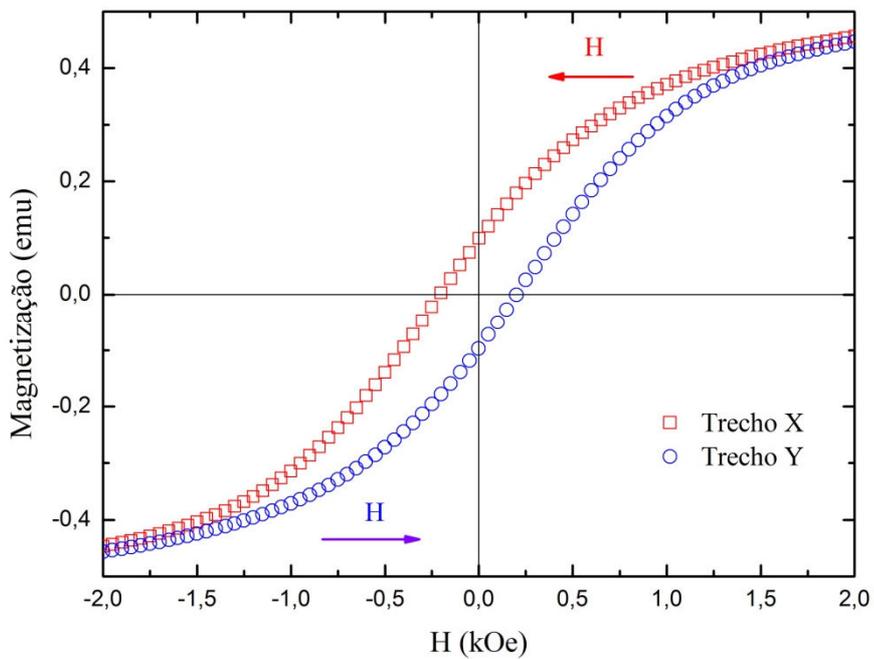


Figura 6.2 Dados experimentais de magnetização para a amostra MKa à 5 K no trecho de -2 kOe a +2 kOe. Onde observamos a histerese das curvas de decréscimo de campo (vermelho) e aumento de campo (azul).

Observamos na Figura 6.1 que a magnetização remanente (M_r) e o campo coercivo (H_c) do sistema como um todo são aproximadamente zero. Tal comportamento é devido à temperatura aqui analisada. À temperatura de 300 K partículas de magnetita com diâmetro da ordem de 10 nm apresentam um comportamento superparamagnético.

Entretanto, na Figura 6.2 observamos uma curva típica de histerese. Devido a temperatura do sistema (5 K) essas partículas passam a apresentar um comportamento típico de um sistema ordenado, além de M_r e H_c não nulos. Esses resultados são importantes porque ressaltam a interação partícula-partícula.

Para obtermos os parâmetros necessários ao longo deste trabalho e verificarmos o modelo apresentado na seção 3.3, foi feito o ajuste para o trecho X da amostra à 5 K e à 300K, sendo omitida a análise gráfica para a medida à 300 K. Foi considerada a presença de duas espécies de aglomerados.

Assim, de acordo com o modelo da seção 3.3, o ajuste magnetização foi feito e a contribuição relativa aos dois tipos de agregados ao sinal total foram destacadas na Figura 6.3. Os produtos das funções de interação entre partículas, $g_Q(H)$, e das distribuições em torno do campo de anisotropia das partículas, $G_Q(H)$ -equações 3.26 e 3.27- podem ser observados na Figura 6.4.

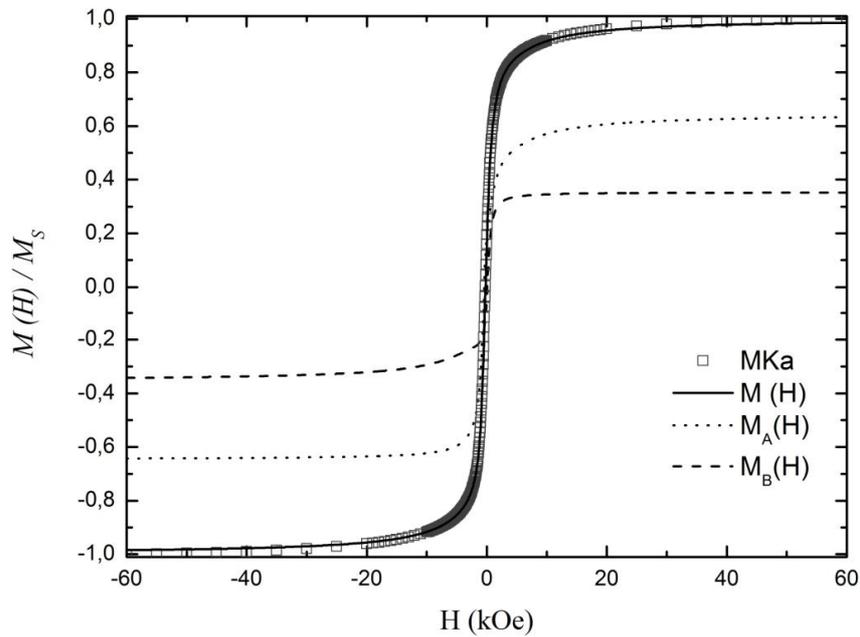


Figura 6.3 Ajuste da magnetização do trecho X da amostra MKa à 5 K normalizada pelo valor de saturação e suas contribuições ao sinal total. Em pontilhado observamos a contribuição de aglomerados do tipo A e tracejado observamos a contribuição de aglomerados do tipo B para o sinal total da magnetização

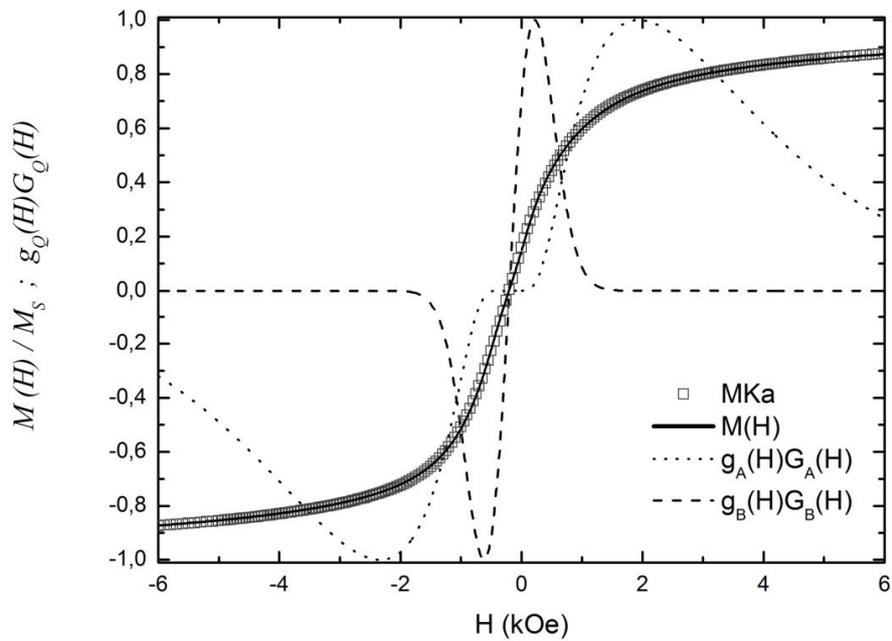


Figura 6.4 Ajuste da magnetização do trecho X da amostra MKa à 5 K normalizada pelo valor de saturação e o produto das funções de interação e de distribuição em torno do campo de anisotropia. Onde observamos as diferença entre as funções de interação para os aglomerados do tipo A e do tipo B, respectivamente, em pontilhado e tracejado.

Os principais parâmetros obtidos estão dispostos na Tabela 6.1

Tabela 6.1 Parâmetros de ajuste para o trecho X da amostra MKa

Temperatura	M_S (emu/g)	H_C (Oe)*	Q_A	Q_B	H_A^M (Oe)	H_B^M (Oe)	Y_A (%)	Y_B (%)
5 K	77,19	-200	2	2	1987	200	64,6	35,4
300 K	66,63	-25	2	2	3188	25	89,5	10,5

*estimado a partir do ajuste linear de quatro pontos em torno de H_C .

Observamos que apesar de termos dois tipos de aglomerados, com $Q = 2$, as duas contribuições são bem distintas. Isto pode ser observado pela forma e pela intensidade das contribuições para a magnetização total (Figura 6.3), pelas diferentes curvas de interação magnética entre as partículas (Figura 6.4) e também pelas frações dos aglomerados e valores modais do campo de anisotropia. Dentre outras coisas isso pode indicar a presença de partículas com multidomínio ou agregados organizados, magneticamente, de maneira diferente para pequenas variações de diâmetro. Sendo possível explicar essa diferença a partir da polidispersão do diâmetro das partículas e da variação do campo coercitivo intrínseco da partícula em função do diâmetro (Figura 6.5).

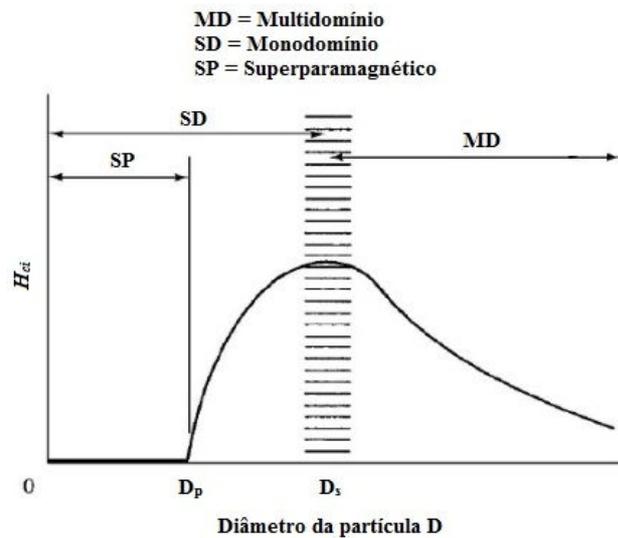


Figura 6.5 Variação do campo coercivo intrínseco, H_{ci} , e da natureza magnética da nanopartícula em função do diâmetro (Cullity, et al., 2009).

6.2 Modelo, sistematização e avaliação da integridade do experimento

6.2.1 Automatização do equipamento

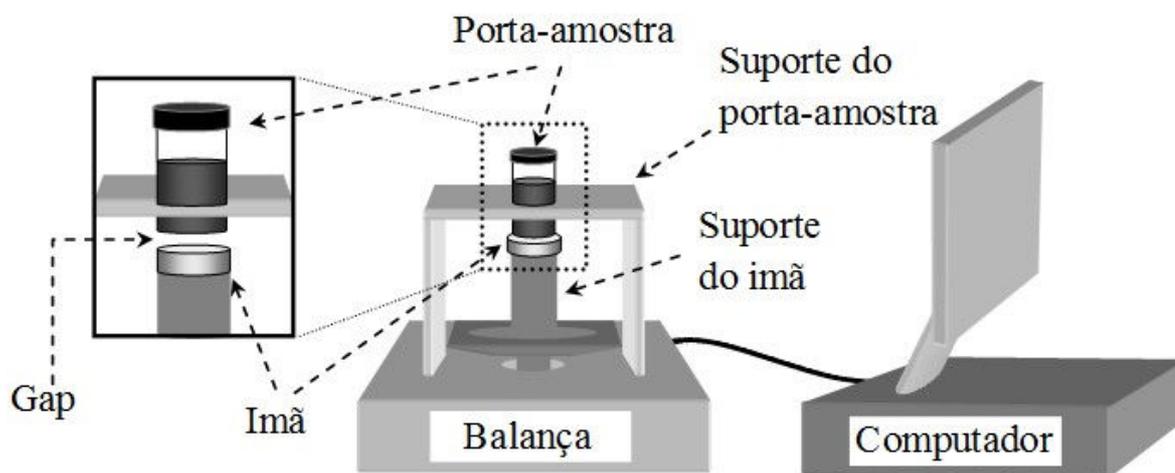


Figura 6.6 Esquema do sistema adaptado com o computador.

Na sistematização, a balança analítica foi acoplada a um computador e, para coleta automática de dados, um software foi desenvolvido (Figura 6.6). O software foi desenvolvido pelo Prof. Dr. Paulo Eduardo Narciso de Souza em parceria com o Prof. Dr. Kalil Skeff Neto e permite o controle de todas as funções da balança. Ele permite definir diversas janelas de medida, cada uma com uma quantidade de pontos a ser definida. Além de salvar automaticamente os dados da medida e, simultaneamente, gerar o gráfico com os dados experimentais, permite o pleno controle do experimento por meio do computador. Devido a uma interface gráfica simples, concisa e eficiente, o software permite uma maior quantidade e qualidade na obtenção dos dados conforme ilustrado na Figura 6.7, que é uma janela típica deste software.

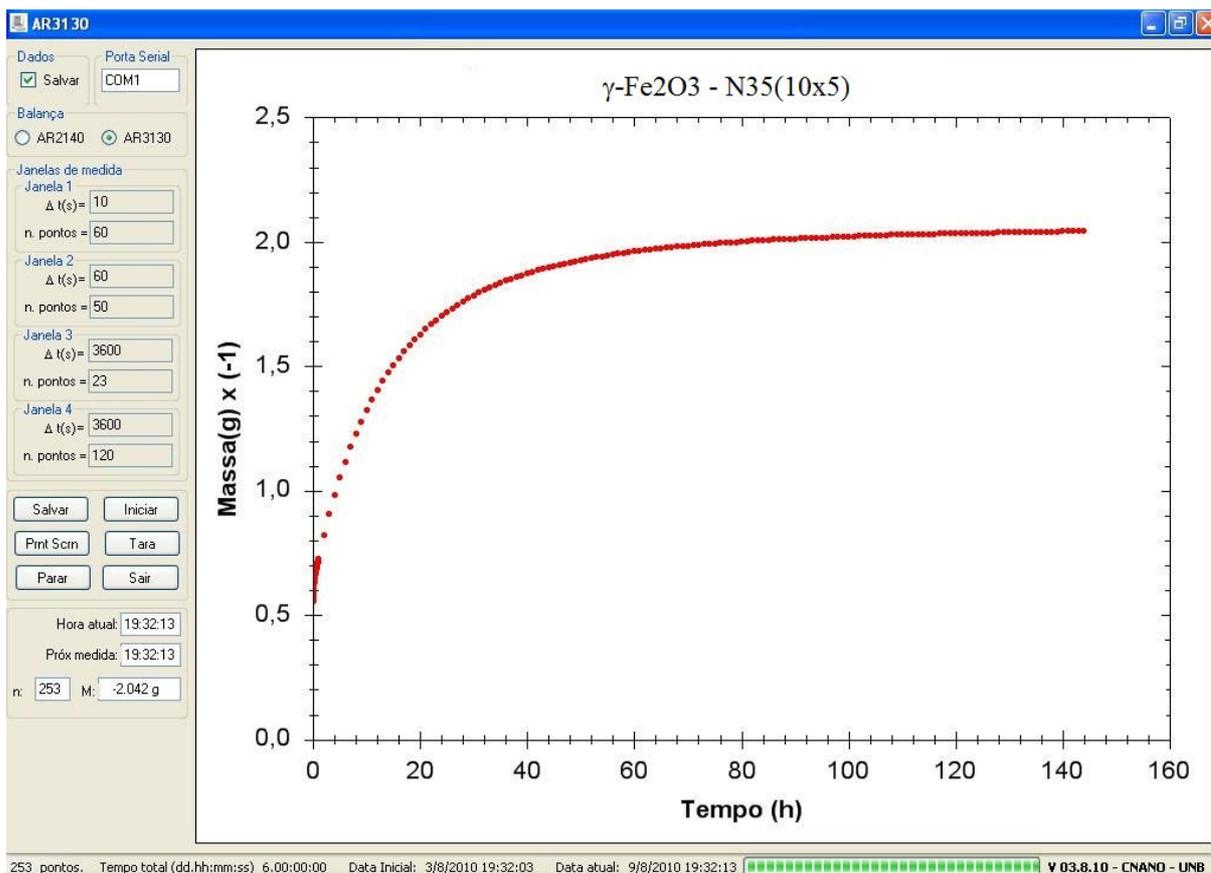


Figura 6.7 Janela de trabalho do software desenvolvido. A esquerda temos os botões de comando e os campos de definição das janelas de medida. A direita observamos uma medida típica de uma amostra de FM ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$).

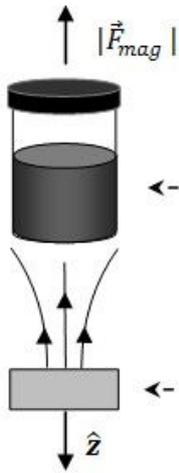
Observa-se que no gráfico da janela do software é mostrado o negativo dos dados, $|m_a|$, e o tempo em horas, o que é simplesmente uma opção de visualização que não influencia nos dados obtidos.

6.2.2 Modelo teórico para a massa aparente em FM

Considerando um ímã posicionado a uma pequena distância (\vec{z}) de uma amostra de FM, conforme mostra a Figura 6.8. Temos que, usando a aproximação de dipolo magnético, a força magnética que age sobre a amostra pode ser dada por:

$$F_{mag} \cong \frac{3\mu_0\mu\mu_e}{32\pi z^4} = \frac{3\mu_0\mu^2}{64\pi z^4} \chi_0 \quad (6.1)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, μ é o momento magnético da amostra, μ_e é o momento magnético do ímã permanente, e χ_0 é a susceptibilidade volumétrica inicial da amostra. Sendo o campo magnético máximo que a amostra está submetida nestas condições dado por (Davis, 1993):



$$H_M = \frac{\mu_e}{2\pi z^3} \quad (6.2)$$

Portanto, podemos escrever a força magnética que atua na amostra, devido ao ímã, como:

$$F_{mag} = A\mu \quad (6.3)$$

Figura 6.8 Esboço da interação ímã amostra.

em que A é uma constante relacionada ao aparato experimental e o momento magnético é na verdade uma função do tempo (t), $\mu \equiv \mu(t)$

(Becker, 1957; Cullity, et al., 2009). Entretanto, o que o aparato experimental (Figura 5.1 e Figura 6.6) é capaz de medir é a força de reação no prato da balança decorrente da força magnética entre amostra e ímã

$$F_{mag} = -F_{bal} = |m_a g| \quad (6.4)$$

onde g é a gravidade e m_a é a massa aparente medida pela balança. Adicionalmente, quando uma amostra de FM é exposta a um gradiente de campo magnético a amostra começa a apresentar um aspecto não homogêneo, com o passar do tempo (Figura 6.9). Desta forma a concentração da amostra modifica-se continuamente ao longo do eixo \hat{z} devido a força magnética exercida em cada nanopartícula.

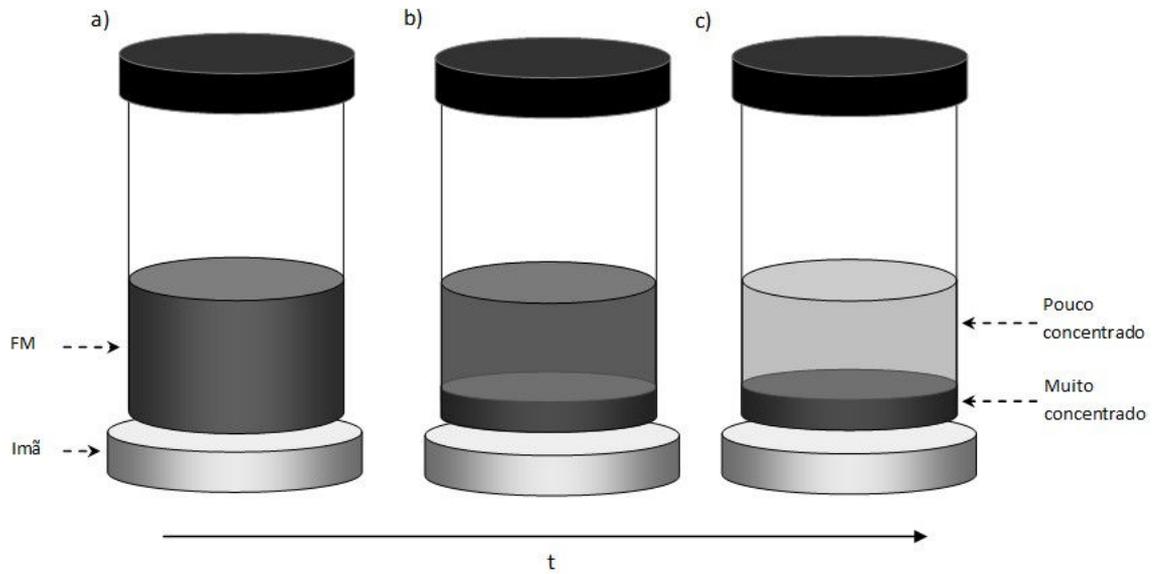


Figura 6.9 Diagrama esquemático da mudança de aparência visual de uma amostra de FM com o tempo devido ao gradiente de campo magnético. Com a evolução do tempo o fluido tende a concentrar na parte inferior do porta amostras variando o valor observado na balança.

Assim, como a massa aparente (m_a) medida pela balança é proporcional ao momento magnético da amostra ($\mu(t)$), podemos descrever uma função massa aparente como:

$$m_a(t) = -m_i - m_c t - \mathcal{O}(t^n) \quad (6.5)$$

onde m_i é a massa aparente inicial, m_c é uma constante relacionada com o campo coercitivo intrínseco das partículas (H_{ci}), que é aproximadamente zero para FMs com partículas com diâmetro muito pequeno (em torno ou abaixo do diâmetro crítico), e $\mathcal{O}(t^n)$ são termos de ordem superior. Estes termos incluem a dependência da magnetização da amostra em relação ao tempo, devido a precipitação; a viscosidade magnética, “*after effect*” (Chikazumi, 1997; Cullity, et al., 2009) e; a interação partícula-partícula (Shtrikman, et al., 1981; Chantrell, et al., 1983; Dormann, et al., 1988; Dormann, et al., 1999).

Aqui se faz necessário uma observação com relação ao sinal dos termos do lado direito da última equação. Como ordenamento das amostras aqui estudadas é super-paramangético a

amostra é atraída pelo ímã, resultando em uma aparente redução da massa medida na balança. Caso a amostra fosse diamagnética haveria uma repulsão e conseqüentemente o valor destes termos seriam negativos de modo a anular o sinal negativo do lado direito, resultando assim numa massa positiva.

Prosseguindo na definição de uma expressão que descreva o comportamento da massa aparente, partimos do modelo usado na magnetização. Usualmente, a magnetização de sistemas isolados e não interagentes é descrita por uma função Langevin de primeira ordem. Entretanto, os fluidos magnéticos apresentam não só partículas isoladas, mas também aglomerados de Q -partículas ($Q = 2, 3, 4, \dots$), que interagem entre si (Xu, et al., 1997). Sendo assim, recorreremos a um modelo similar (Skeff Neto, et al., 2001) utilizado com sucesso para descrever o modelo de BME (Gonçalves, 2004; Gravina, 2005; Oliveira, et al., 2006; Oliveira, et al., 2009; Figueiredo, 2009) como base para descrevermos o termo de ordem superior, $\mathcal{O}(t^n)$. Sendo aqui acrescentada a dependência temporal devido à precipitação, ao *after effect* e à interação entre partículas. Assim, reescrevendo $m_a(t)$ de maneira mais explícita:

$$m_a(t, H_M, D_M, \sigma, \bar{t}_Q, \sigma_Q) = -m_i - m_c t - m_s B \int [\sum_Q Y_Q L'(x'_Q)] D^3 P(D) dD \quad (6.6)$$

em que os índices i e s correspondem a inicial e saturação, respectivamente; Y_Q é a fração das partículas que estão aglomeradas com Q -partículas juntas, tal que $\sum_Q Y_Q = 1$; $L'(x'_Q)$ é uma Langevin modificada de primeira ordem:

$$L'(x'_Q) = \coth(x'_Q) - (1/x'_Q). \quad (6.7);$$

$P(D)$ é a função distribuição (equação 3.2) de diâmetros D e; B é proporcional a fração volumétrica $\Phi(D)$ e a $S_Q(t)$ - a ser discutida. O argumento da Langevin modificada, de maneira semelhante ao da equação 3.14, é dado por:

$$x'_Q = \begin{cases} \frac{M_p^s A_H t \pi D^3}{k_B T \cdot 6}, & \text{para } Q = 1 \\ \frac{M_p^{ef} A_H t \pi D^3}{k_B T \cdot 6}, & \text{para } Q \geq 2 \end{cases} \quad (6.8)$$

sendo A_H uma constante proporcional a H_M e a $|\vec{z}|$. Analogamente à equação 3.15, a magnetização efetiva dos aglomerados é dada por:

$$M_p^{ef} = Q M_p^s [1 + A_t \bar{N}_v Q M_p^s \Phi(D) Y_Q S_Q(t) f_Q(t)], \quad \text{para } Q = 2, 3, \dots \quad (6.9)$$

em que A_t é uma constante. A função de interação entre partículas (Shtrikman, et al., 1981; Chantrell, et al., 1983; Dormann, et al., 1988; Dormann, et al., 1999) de um aglomerado com um número de vizinhos ($\bar{N}_v = Q - 1$) é dada por:

$$f_Q(t) = \tanh[\pi D^3 A_H t \bar{N}_v Q M_p^s \Phi(D) Y_Q S_Q(t) / 6 k_B T]. \quad (6.10)$$

O efeito da viscosidade magnética na permeabilidade magnética (Cullity, et al., 2009; Chikazumi, 1997) é descrito pela componente $F_Q(t) = C_t \exp(-t/t_Q)$ na função:

$$S_Q(t) = [1 + t F_Q(t)] \quad (6.11)$$

6.2.3 Repetitividade e mudança de ímãs

A partir da automatização do equipamento e do modelo teórico desenvolvido tornou-se viável a realização de um estudo que a avaliasse a repetitividade e a interferência do tamanho do ímã mantendo-se os demais fatores constantes.

a) Repetitividade

Com o intuito de avaliar a repetitividade no uso do equipamento foram realizadas medidas para a amostra MKa com um intervalo de ~ 25 dias entre duas medições seguidas; sendo a primeira aqui designada por “Dia 0” e a segunda medida por “Dia 25”. O procedimento foi feito para uma configuração inicial (como descrito na seção 5.1.2), ou seja, com ímã cilíndrico de 10 mm de diâmetro por 5 mm de altura (Figura 6.10). O experimento foi realizado para um segundo ímã -também de neodímio, com simetria axial e campo remanente de 12,1 kG- com diâmetro de 15 mm e 5 mm de altura (Figura 6.11). O ajuste dos dados experimentais apresentados nas figuras foram obtidos segundo o modelo proposto na seção anterior, sendo a decomposição das contribuições dos aglomerados de partículas fornecida pela aplicação das equações 6.6 à 6.11.

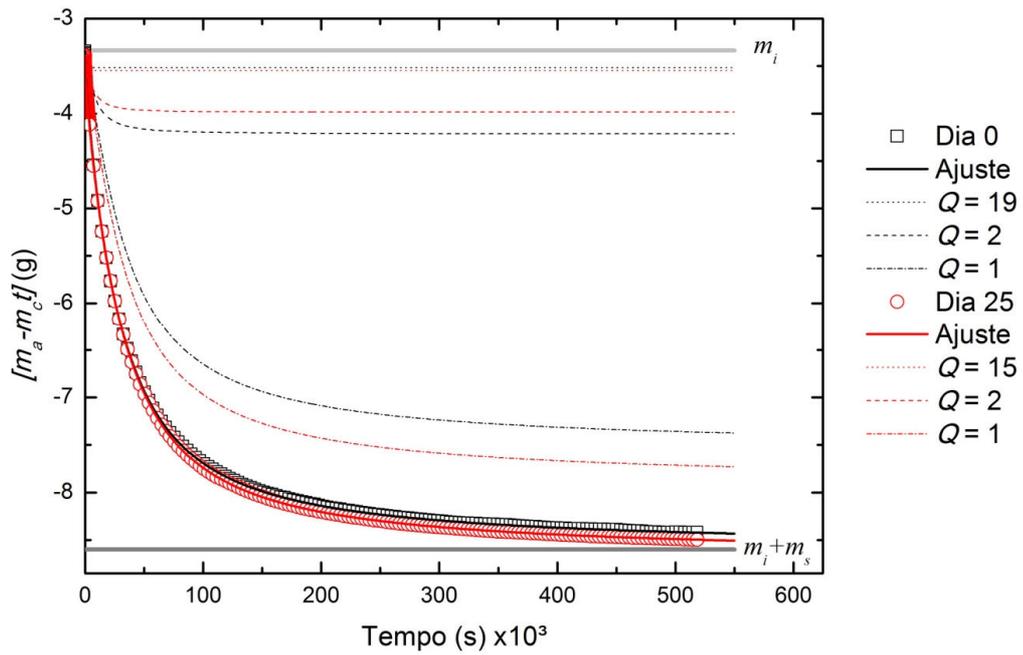


Figura 6.10 Dados da massa aparente da amostra MKa na configuração com o ímã na configuração 10x5, medidos nos dias 0 e 25 dias após. Observa-se uma pequena variação do sinal total, a maior, para amostra medida 25 dias após a primeira medida.

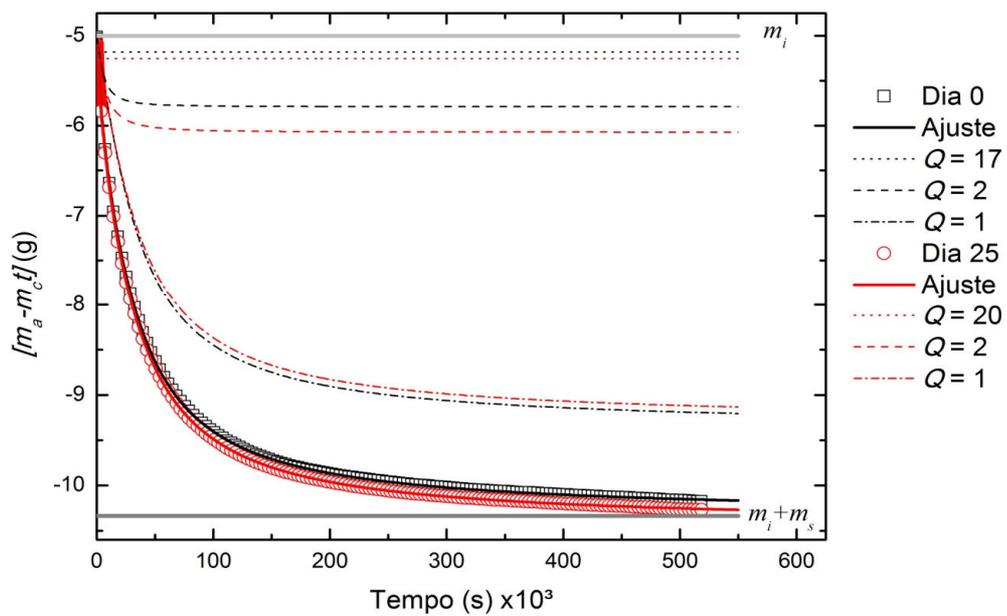


Figura 6.11 Dados da massa aparente da amostra MKa na configuração com o ímã na configuração 15x5, medidos nos dias 0 e 25 dias após. Observa-se uma pequena variação do sinal total, a maior, para amostra medida 25 dias após a primeira medida.

Para as duas configurações de ímãs observamos uma pequena variação dos dados experimentais. A variação sistemática das medidas no Dia 25 para valores de massa aparente menores que as do Dia 0 pode ser explicada pela pré-existência de aglomerados que não existiam na primeira medida. Apesar da amostra ter sido submetida a um banho de ultrassom por 10 minutos para quebrar as cadeias pré-existentes, por vezes, isto não é suficiente para restaurar o sistema às condições iniciais devido à longa exposição da amostra ao campo magnético.

b) Mudança de dimensão do ímã permanente

Considerando os dados coletados fizemos uma comparação para a variação da massa aparente para o primeiro dia de medição (Dia 0) nas configurações de ímãs 10x5 e 15x5, Figura 6.12. A mesma avaliação foi realizada para as medidas iniciadas 25 dias após (Dia 25), Figura 6.13.

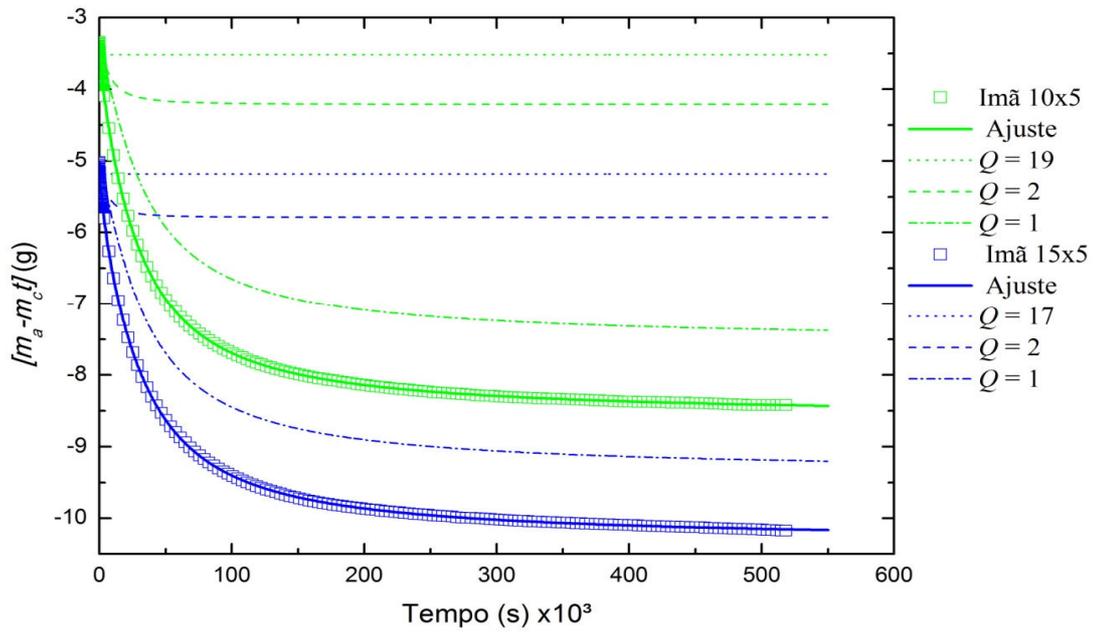


Figura 6.12 Dados da massa aparente da amostra MKa nas configurações de imãs 10x5 e 15x5 medidas no dia 0. Observa-se o aumento do valor do módulo da massa aparente inicial para a configuração 15x5.

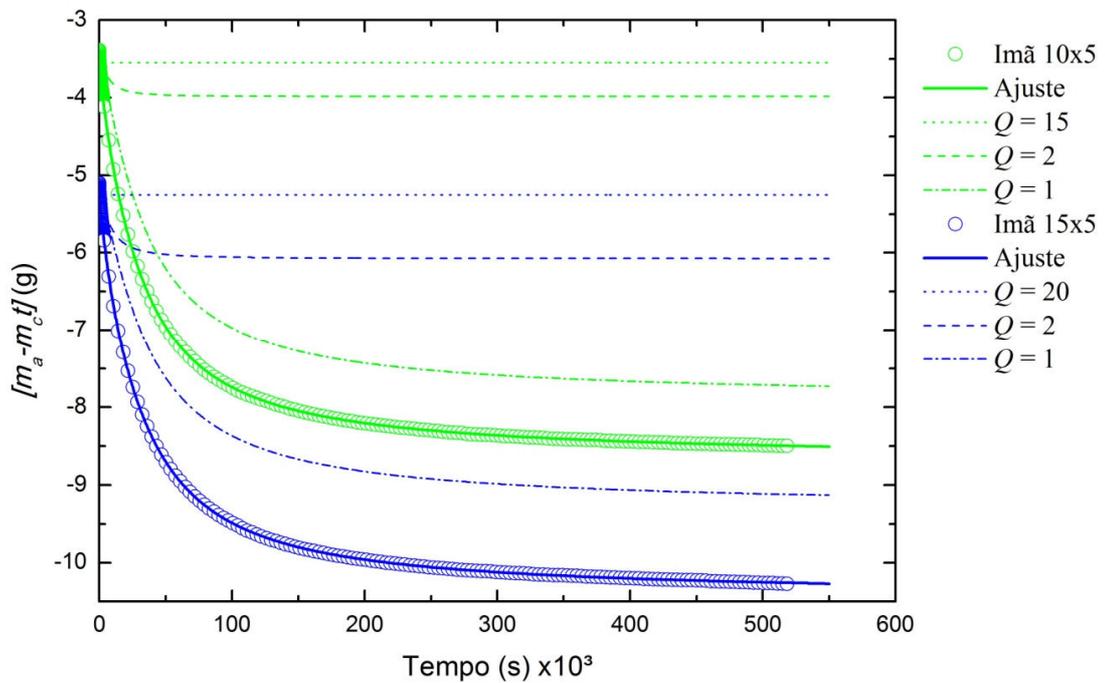


Figura 6.13 Dados da massa aparente da amostra MKa nas configurações de imãs 10x5 e 15x5 medidas 25 dias após a medida inicial. Observa-se o aumento do valor do módulo da massa aparente inicial para a configuração 15x5.

Os parâmetros dos diferentes ajustes, de acordo com a equação 6.6, são mostrados na Tabela 6.2

Tabela 6.2 Ajustes da amostra MKa para diferentes configurações de imãs e para dias diferentes de mesma medida

Configuração	Dia	m_i (g) ($\pm 0,002$)	m_s (g) ($\pm 0,01$)	m_c (g/s) ($\pm 5 \times 10^{-9}$)	Y_1 (%) ($\pm 0,6$)	Y_2 (%) ($\pm 0,6$)	Q_A ($\pm 0,6$)	Y_A (%) ($\pm 0,04$)
10 x 5	0	3,34	4,85	$-2,9 \times 10^{-7}$	79,9	16,7	18,8	3,4
	25	3,37	4,90	$-3,7 \times 10^{-7}$	85,4	11,4	15,5	3,2
15 x 5	0	5,00	4,85	$-6,1 \times 10^{-7}$	82,0	14,7	17,1	3,3
	25	5,09	4,85	$-5,0 \times 10^{-7}$	78,7	18,3	20,0	3,0

Para cada conjunto de medidas com um mesmo imã observamos que ocorreu pouca mudança, sendo a mais significativa relacionada ao número de partículas em aglomerados com $Q > 2$. Entretanto, podemos observar que a fração desses grandes aglomerados na amostra, Y_A , é pequena e manteve-se praticamente constante.

Também, observa-se a partir do ajuste, um pequeno acréscimo no valor do módulo da massa aparente inicial (m_i) quando comparadas as medições com um mesmo imã. O que acreditamos ser devido a algumas cadeias não quebradas durante a imersão no ultrassom. Observamos, ainda, que o valor de massa aparente na saturação (m_s) foi praticamente a mesma (4,85 g) para todos os experimentos, o que evidencia a “saturação” da medida.

Por outro lado, observamos que a única mudança significativa foi nos valores de m_i . O que nos assinala que a mudança das dimensões de um imã com mesmas propriedades intrínsecas gera somente uma variação do valor inicial devido à intensidade e à mudança na distribuição das linhas de campo.

6.3 Estudo de sedimentação por meio da massa aparente

Uma vez certificados a validade e coerência do sistema bem como a repetibilidade, partimos para uma caracterização mais aprofundada e um estudo minucioso da sedimentação magnética.

Para isso foram utilizadas duas amostras de FM distintas: uma amostra com nanopartículas livremente dispersas (MKa) e uma formada por partículas encapsuladas (MDex), ambas sintetizadas como descrito no capítulo 4.

Com o porta-amostras sempre preenchido com 1 mL de amostra e com o objetivo de estudar a sedimentação forçada pelo gradiente de campo magnético foram coletados dados com até seis dias de medidas e após a diluição. Os dados experimentais e os ajustes, segundo o modelo proposto, são apresentados na Figura 6.14 (MKa) e na Figura 6.15 (MDex). Em ambos os gráficos são mostrados os ajustes das curvas segundo o modelo proposto e a contribuição de partículas isoladas (traço-pontilhada), dímeros (tracejada) e grandes aglomerados (pontilhada).

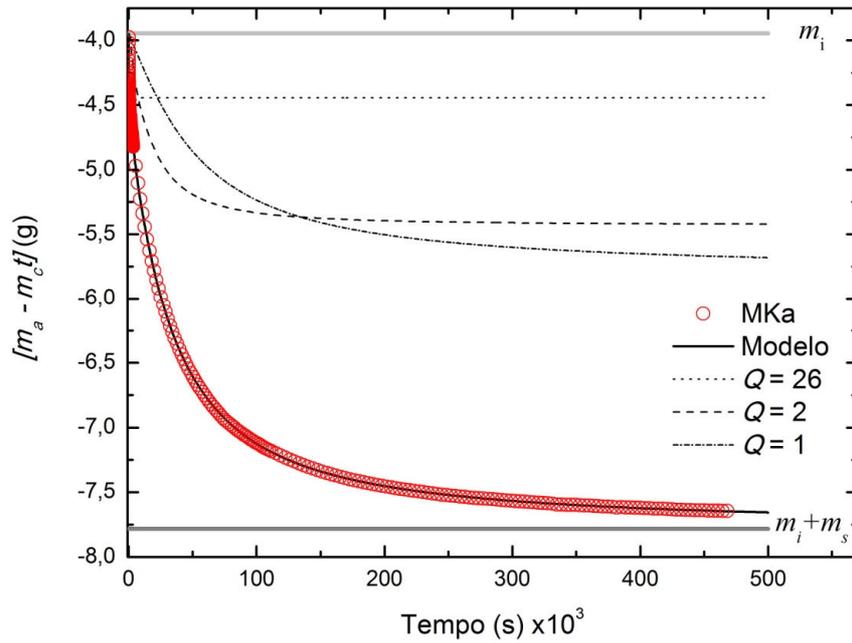


Figura 6.14 Massa aparente para a amostra MKa em função do tempo. Observa-se a presença de monômeros, dímeros e aglomerados com 26 partículas.

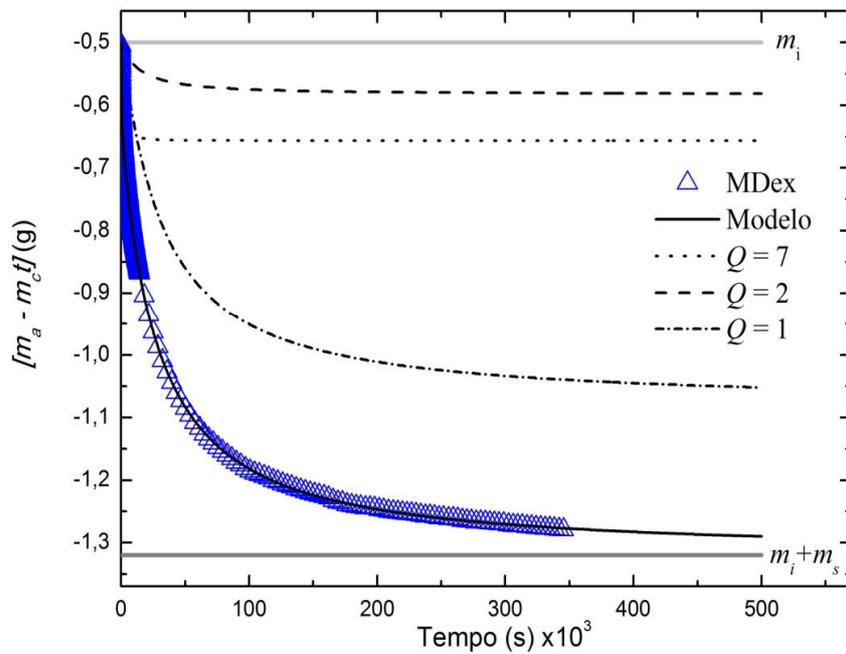


Figura 6.15 Massa aparente para a amostra MDex em função do tempo. Observa-se a presença de monômeros, dímeros e aglomerados com 7 partículas.

A partir do ajuste, por meio do modelo teórico proposto, obtivemos parâmetros com uma pequena margem de erro associada (Tabela 6.3). Em que observamos a presença de monômeros e dímeros para as duas amostras e de agregados com, em torno de, 26 partículas para a amostra MKa e 7 partículas para a amostra MDex. Vale salientar que a amostra MDex foi sintetizada de maneira a possuir aglomerados encapsulados pelo polímero de Dextran e que, em média, esses aglomerados possuíam em torno de 7 partículas. O que ressalta a eficiência da técnica para a estimativa do número médio de partículas no agregado.

Tabela 6.3 Parâmetros ajustados para as amostras MKa e MDex

Amostra	$m_i(\text{g})$ ($\pm 0,003$)	$m_s(\text{g})$ ($\pm 0,004$)	$m_c(\text{g/s})$ ($\pm 5 \times 10^{-9}$)	$Y_1(\%)$ ($\pm 0,3$)	$Y_2(\%)$ ($\pm 0,3$)	Q_A ($\pm 0,3$)	$Y_A(\%)$ ($\pm 0,03$)
MKa	3,94	3,60	$-2,2 \times 10^{-7}$	48,3	38,7	26,4	13,0
MDex	0,50	0,71	$-6,4 \times 10^{-8}$	70,8	10,1	7,1	19,1

Como esperado, a técnica é capaz de comprovar a existência de aglomerados, uma vez que amostra MDex foi sintetizada de maneira a possuir em torno de 7 partículas encapsuladas pelo Dextran. Também é possível notar que a resposta ao processo de sedimentação e a saturação da contribuição de grandes agregados ($Q > 2$) é mais rápida do que para dímeros ($Q = 2$) e partículas isoladas ($Q = 1$). Tal fato pode ser melhor visualizado se observamos uma janela para tempos pequenos (até 3.500 s).

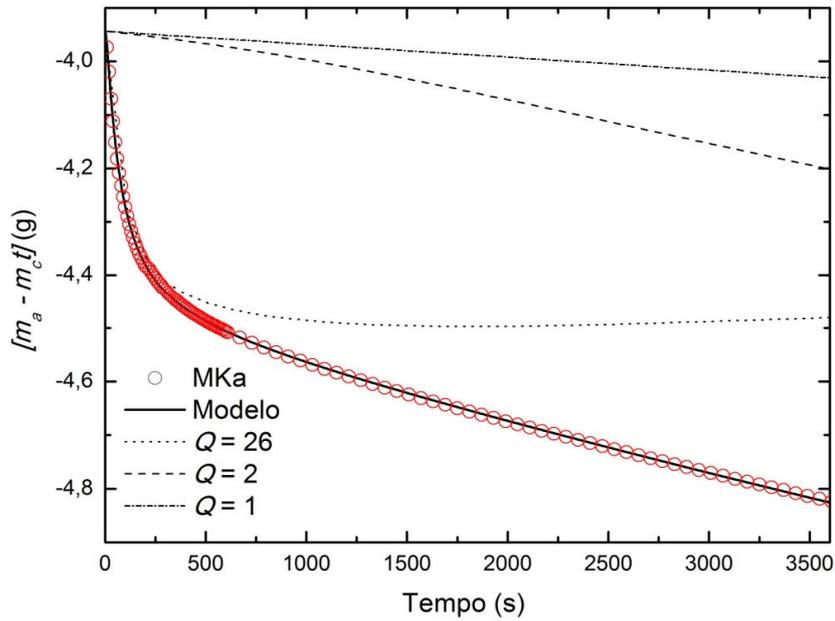


Figura 6.16 Massa aparente para a amostra MKa em função do tempo para tempos pequenos. Onde se observa que para o início da medida a principal contribuição é devida a grandes aglomerados. Nota-se também a validade da aproximação linear para pequenos argumentos.

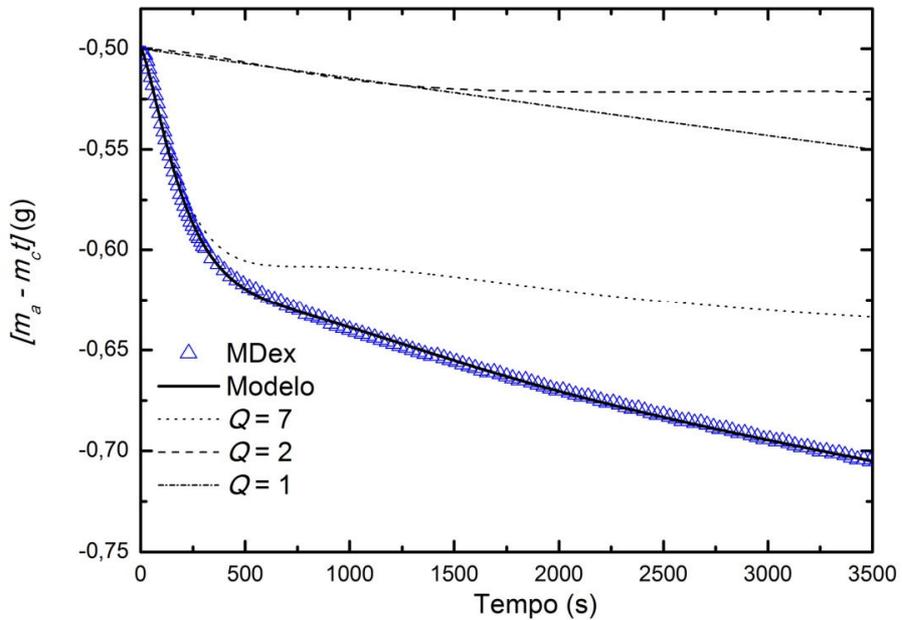


Figura 6.17 Massa aparente para a amostra MDex em função do tempo para tempos pequenos. Onde se observa que para o início da medida a principal contribuição é devida a grandes aglomerados. Nota-se também a validade da aproximação linear para pequenos argumentos.

A Figura 6.16 e Figura 6.17 ratificam as informações de que no início da medida, a principal contribuição para o sinal da massa aparente é advindo de grandes aglomerados (Q_A). Além disso, observamos que para dímeros ($Q=2$) e partículas isoladas a contribuição inicial é basicamente linear. Tal fato é compatível com a aproximação $L'(x'_Q) \approx x'_Q$, para pequenos argumentos da função Langevin.

Baseado nos parâmetros ajustados e extrapolando o modelo da massa aparente conseguimos estimar o tempo típico de sedimentação (t_Q^s) para cada tipo de Q -aglomerados. Ou seja, o tempo estimado para que as partículas com Q -aglomerados se depositem em sua, quase, totalidade na região de mais alto campo, parte inferior do porta amostra (Figura 6.18 e Figura 6.19).

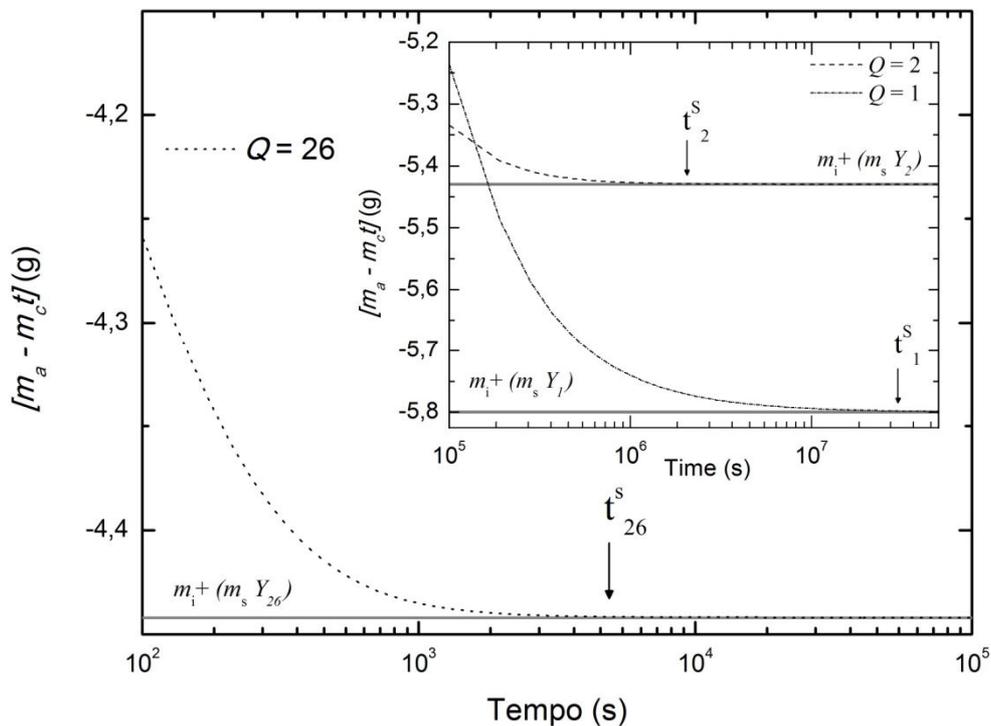


Figura 6.18 Extrapolação do tempo típico de sedimentação (t_Q^s) para a amostra MKa. Onde observamos um tempo típico ajustado de $t_1^s \cong 3,0 \times 10^7$ s para monômeros, $t_2^s \cong 2,1 \times 10^6$ s para dímeros e $t_{26}^s \cong 4,9 \times 10^3$ s para aglomerados com 26 partículas.

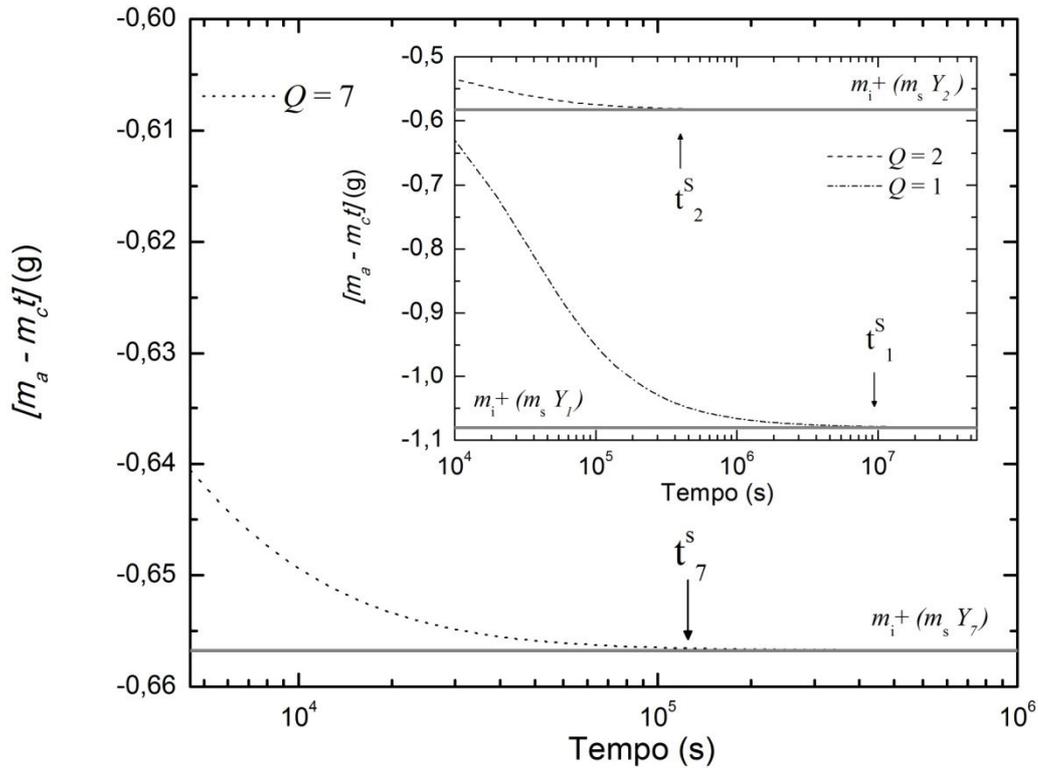


Figura 6.19 Extrapolação do tempo típico de sedimentação (t_Q^s) para a amostra MDex. Onde observamos um tempo típico ajustado de $t_1^s \cong 9,8 \times 10^6$ s para monômeros, $t_2^s \cong 4,0 \times 10^5$ s para dímeros e $t_7^s \cong 1,4 \times 10^5$ s para aglomerados com 7 partículas.

A partir da extrapolação das curvas conseguimos estimar os valores de t_Q^s . Esses valores estão sinalizados graficamente, na Figura 6.18 e Figura 6.19, por uma seta vertical marcada onde o valor da contribuição do Q -aglomerado encontra seu ponto de saturação. Para a amostra MKa (MDex) encontramos para os monômeros $t_1^s \cong 3,0 \times 10^7$ s $\cong 350$ dias ($t_1^s \cong 9,8 \times 10^6$ s $\cong 115$ dias), para dímeros $t_2^s \cong 2,1 \times 10^6$ s $\cong 24$ dias ($t_2^s \cong 4,0 \times 10^5$ s $\cong 5$ dias) e para grandes aglomerados $t_{26}^s \cong 4,9 \times 10^3$ s $\cong 80$ min ($t_7^s \cong 1,4 \times 10^5$ s $\cong 38$ h).

Estes resultados, estimativa de t_Q^s , são de extrema importância na síntese e aplicação dos FMs. A partir da sedimentação forçada podemos estimar qual o tempo que a amostra mantém as suas características iniciais (seu prazo de validade) em condições de gradiente de campo aplicado.

Além disso, tal procedimento pode ser utilizado de maneira a separar “partes” de uma amostra. Tomemos com exemplo a amostra MKa. Sabemos que se quisermos obter uma amostra que possua predominantemente monômeros e dímeros devemos, após 80 minutos ($t_{26}^S \cong 4,9 \times 10^3$ s) de exposição ao gradiente de campo, retirar a parte superior da amostra MKa porque a partir deste momento quase que a totalidade de macroaglomerados estará depositada no fundo do porta-amostras. Com esse procedimento cria-se uma possível metodologia de padronização e caracterização prévia, a ser aplicada ainda durante o processo de síntese da amostra de FM.

6.3.1 Comparação da técnica de sedimentação com a BME

Com o objetivo de comparar os resultados da análise da massa aparente com uma outra técnica padrão, foram feitas medidas de birrefringência para as duas amostras mãe aqui avaliadas (MKa e MDex). Utilizando o modelo exposto na seção 3.3.2, os dados experimentais foram analisados e o ajuste com suas respectivas contribuições avaliados (Figura 6.20 e Figura 6.21).

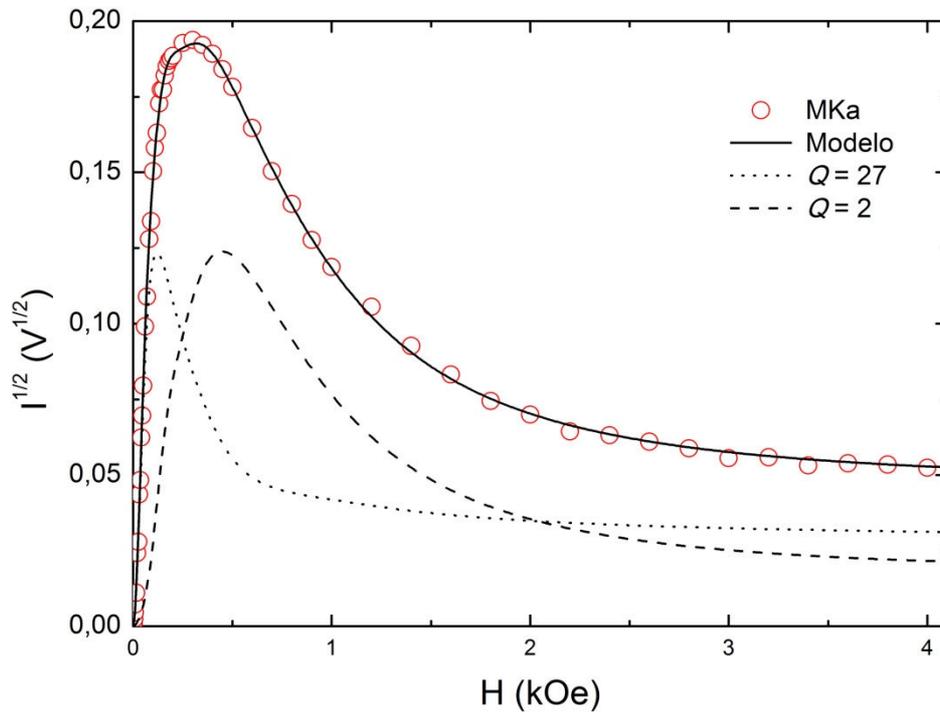


Figura 6.20 BME para a amostra mãe MKa em função do campo magnético aplicado. Onde foi observado a presença de dímeros e aglomerados com 27 partículas.

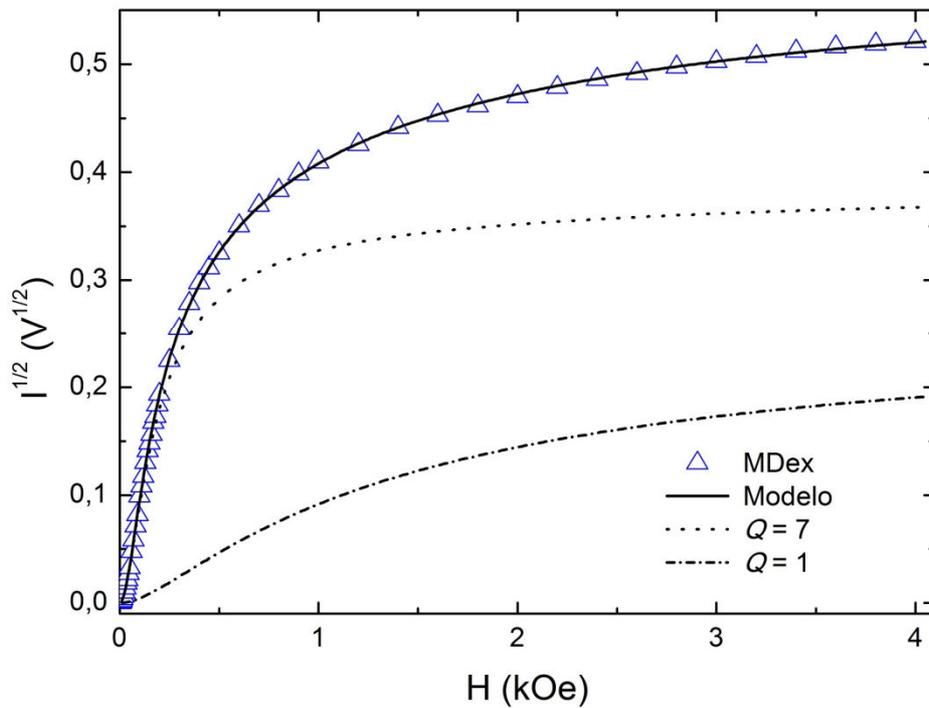


Figura 6.21 BME para a amostra mãe MDex em função do campo magnético aplicado. Onde foi observado a presença de dímeros e aglomerados com 27 partículas.

Os parâmetros dos respectivos ajustes são mostrados na Tabela 6.4:

Tabela 6.4 Parâmetros ajustados para as curvas de BME

	$Y_1(\%)$	$Y_2(\%)$	Q_A	$Y_A(\%)$
MKa	-	54	27,5	46
MDex	60	-	6,8	40

Observamos algumas diferenças, se comparado com os dados da Tabela 6.3 com os da Tabela 6.4. Com relação ao número médio de partículas nos grandes aglomerados, obtivemos uma grande concordância comparando-se os dados da birrefringência com os dados obtidos a partir da massa aparente para a amostra MKa e para a amostra MDex. Entretanto, para as frações de grandes agregados, Y_A , houve uma discrepância, que pode ser explicada por dois fatores.

Primeiramente, os valores obtidos, apesar de descrever a mesma característica são obtidos por dois experimentos bem distintos entre si, como já argumentado. Somando-se a isso, o tempo de observação das medidas é bem diferente, ou seja, enquanto a medida de BME a amostra é submetida a um campo magnético uniforme e o tempo de medição dura em torno de 40 minutos nas medidas de massa aparente a amostra é submetida a um gradiente de campo magnético por mais de 4 dias. É importante salientar que no início das medidas de m_a , tempo de duração das medidas de BME, a principal contribuição para a variação da massa é devido a grandes agregados e para esse intervalo de tempo a técnica baseada na balança, por vezes, não consegue distinguir monômeros de dímeros (Figura 6.16 e Figura 6.17).

6.4 Sedimentação magnética: uma abordagem óptica

Concluída a abordagem da sedimentação via a análise da massa aparente, um novo aparato experimental foi desenvolvida. Esta abordagem toma por base a luz refletida por um porta-amostras (1mm de espessura) para obter as mesmas informações obtidas anteriormente. Nesta seção descreveremos o aparato, discutiremos o modelo teórico e faremos uma comparação com os dados obtidos a partir da análise da massa aparente.

6.4.1 Aparato experimental para observação da luz refletida

Tendo por base a montagem experimental já apresentada para a massa aparente, uma segunda montagem foi feita. Esta nova configuração permite, além de observação da variação da massa aparente, a avaliação da intensidade de luz refletida pela amostra.

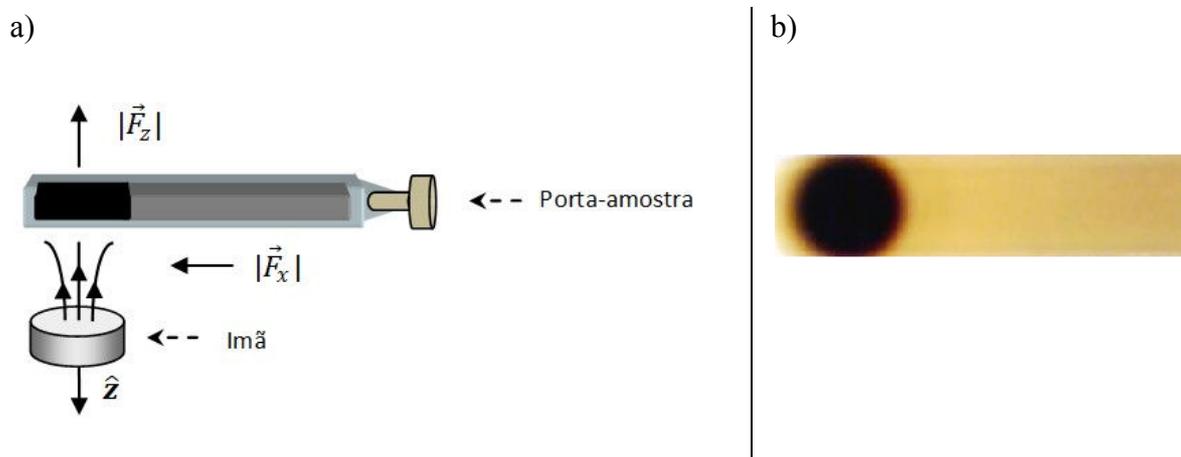


Figura 6.22 a) Esquema da disposição do porta-amostras com relação ao imã e das componentes da força magnética. Em b) observamos uma imagem da lâmina do porta-amostras, capturada pela câmera, para grandes intervalos de medição.

Para esta montagem experimental, em vez de um porta-amostras cilíndrico (como o apresentado nas seções 5.1.2 e 6.2.1) foi utilizado um porta-amostras retangular de quartzo com espessura interna de 1mm – mesmo tipo utilizado nas medidas de BME. O porta-amostras é disposto horizontalmente com relação ao imã (Figura 6.22.a). Neste caso, além da compo-

nente magnética vertical (\hat{z}) do sistema, principal responsável pela precipitação da amostra, temos a presença de uma componente magnética horizontal (\hat{x}), devido à geometria do sistema, que é a responsável pelo deslocamento das partículas ao longo do eixo-x. Sendo a componente horizontal da força magnética a principal responsável pela mudança da concentração, e conseqüentemente, da intensidade de luz refletida (Figura 6.22.b).

Desta forma, a variação de concentração da amostra, partindo de uma situação opticamente homogênea para uma situação com um gradiente de concentração, em que quase a totalidade das partículas está situada sobre o ímã (Figura 6.23), gera uma variação na intensidade de luz refletida pela amostra.

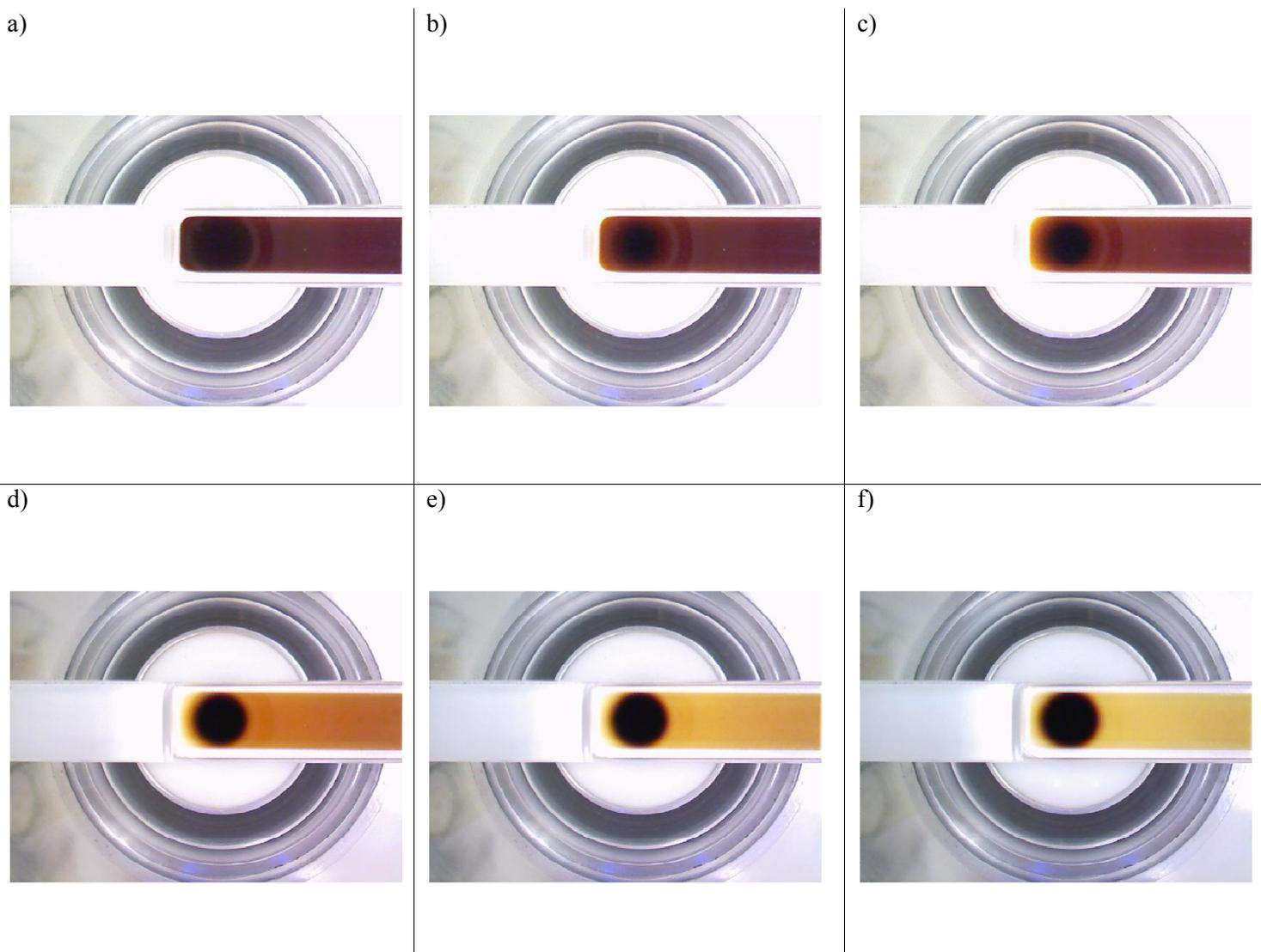


Figura 6.23 Evolução do aspecto típico de uma amostra em função do tempo de a) até f). Onde se passam, em torno de, 5 dias entre a imagem a) e a imagem f).

Para captar a variação da intensidade de luz refletida foi instalada uma câmera sobre o equipamento. A partir daí foram definidas regiões de medidas dentro do “corpo” do porta-amostras de maneira a obtermos a intensidade luminosa captada pela câmera em cada região, sendo que em cada região de medição há uma região simétrica, utilizada para normalização do sinal captado (Figura 6.24). E, devido ao modo de compressão da imagem -RGB-, pode ser escolhido a observação da intensidade nas bandas de observação vermelha, verde ou azul.

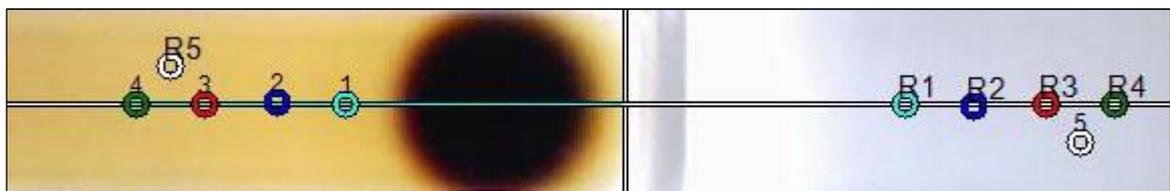


Figura 6.24 Regiões de observação da intensidade de luz refletida, a esquerda, e as respectivas referências, a direita.

Com o propósito de observar o experimento sobre duas vertentes, massa aparente e intensidade luminosa, o software também foi adaptado. A câmera foi sincronizada ao computador e todo o sistema integrado de maneira que simultaneamente a captura do valor massa aparente (m_a), registrado pela balança, a imagem do porta-amostras e a intensidade de luz refletida também são registradas. Assim, o software passou a apresentar também as configurações da câmera e miniaturas de algumas imagens por ela capturadas (Figura 6.25).

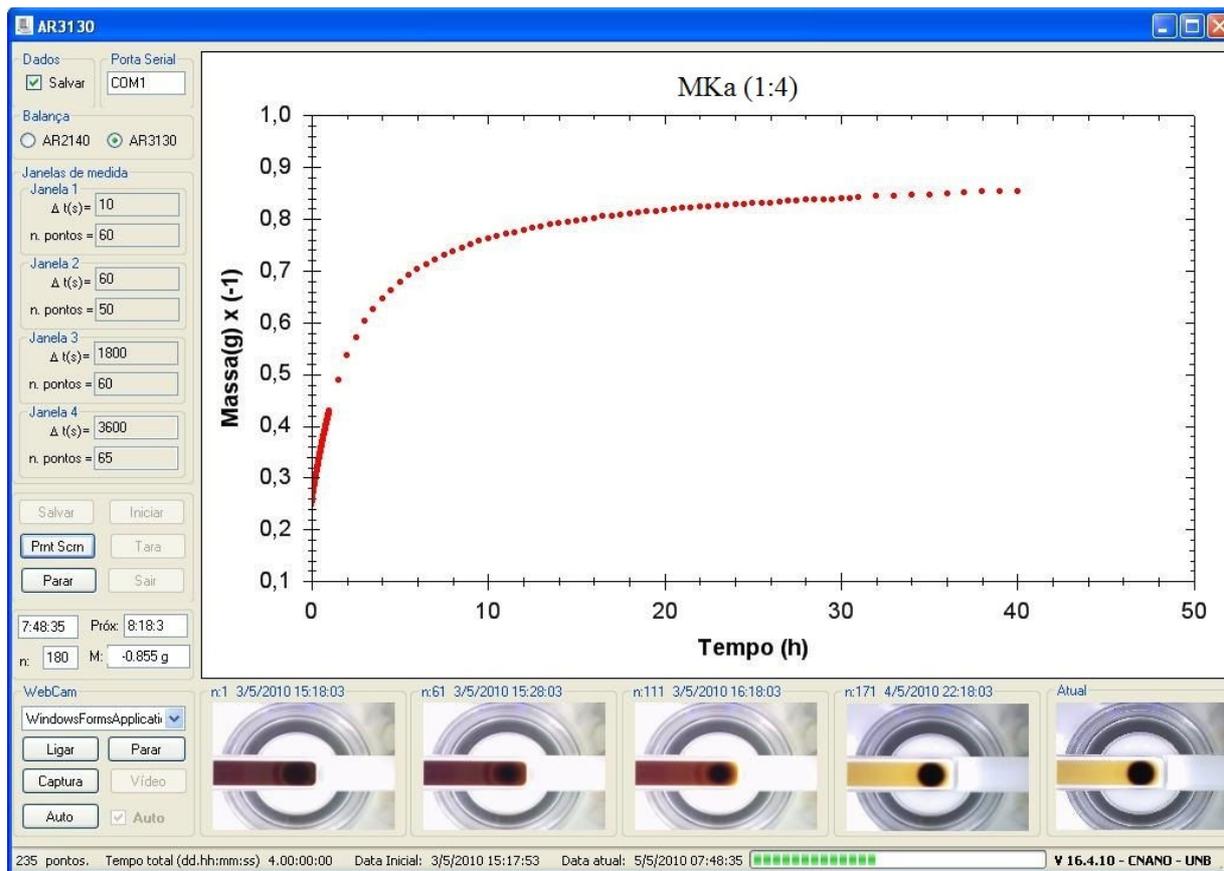


Figura 6.25 Janela de trabalho do software desenvolvido para medidas simultânea de massa aparente e luz refletida

O resultado experimental da massa aparente e do negativo da intensidade luminosa na banda do vermelho para o modo de compressão RGB (onde tomaremos o negativo para fins de comparação gráfica) para a amostra MKa (diluída a 1:4), é mostrado na Figura 6.26.

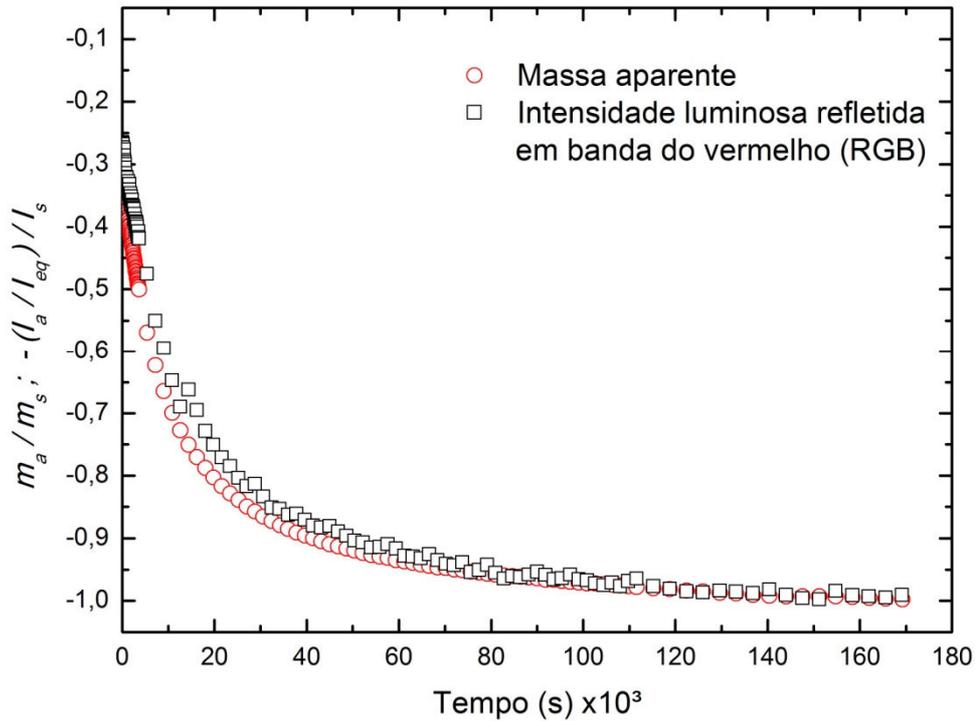


Figura 6.26 Dados experimentais da massa aparente e intensidade luminosa refletida na banda do vermelho (negativo), ambas normalizadas ao valor de saturação e obtidas simultaneamente por meio do software.

6.4.2 Modelo teórico para o sistema óptico

A modelagem para a análise dos dados das medidas ópticas parte do modelo apresentado para a massa aparente. Apesar de apresentar uma geometria diferente, da anteriormente introduzida, o mecanismo físico observado é o mesmo, ou seja, a variação de concentração de partículas, e aglomerados, forçada por um gradiente de campo magnético. Entretanto, algumas considerações precisam ser feitas.

Assim como na birrefringência, o mecanismo de obtenção de informação do FM é a resposta da amostra ao campo elétrico da luz incidente. Na BME a luz de um determinado comprimento de onda incide e interage com a amostra. A componente não absorvida é transmitida, sendo sua intensidade resultado da combinação de três polarizadores lineares onde o intermediário, formado pelo alinhamento dos momentos magnéticos das partículas da amostra, é regulado pela intensidade de campo magnético aplicado. Assim, a partir da variação da

intensidade campo elétrico transmitido ($|\vec{E}| \propto I^{1/2}$), e detectado pelo fotodetector, é definida a diferença entre os índices de refração (Δn).

De maneira análoga à BME o sinal observado neste experimento também é devido à luz não absorvida. Todavia, neste experimento, a luz é policromática (iluminação ambiente) e difusa (sem polarização definida). Portanto, a partir da relação da intensidade de luz refletida em determinada região da amostra (I_a) e a intensidade da sua região equivalente de referência (I_{eq}) – Figura 6.24- podemos definir um índice de reflexão (i_R) devido a migração das partículas magnéticas:

$$i_R \propto \sqrt{\frac{I_a}{I_{eq}}} \quad (6.12)$$

Da mesma forma que a massa aparente, o índice de reflexão é proporcional ao momento magnético da amostra ($\mu(t)$), o que nos permite descrevê-lo como:

$$i_R(t) = i_i + i_c t + \mathcal{O}(t^n) \quad (6.13)$$

onde i_i é o índice de refração inicial, i_c é uma constante relacionada com partículas com pequena interação com o gradiente de campo (partículas com diâmetro muito pequeno, ou seja, em torno ou abaixo do diâmetro crítico), e $\mathcal{O}(t^n)$ são termos de ordem superior.

Fazendo-se as mesmas considerações devidas ao “*after-effect*” (Chikazumi, 1997; Cullity, et al., 2009); a interação partícula-partícula (Shtrikman, et al., 1981; Chantrell, et al., 1983; Dormann, et al., 1988; Dormann, et al., 1999); a existência de aglomerados interagentes (Xu, et al., 1997) e; a magnetização efetiva da amostra (Skeff Neto, et al., 2001; Gonçalves, 2004; Gravina, 2005; Oliveira, et al., 2006; Oliveira, et al., 2009; Figueiredo, 2009) podemos reescrever i_R :

$$i_R(t, H_M, D_M, \sigma, \bar{t}_Q, \sigma_Q) = i_i + i_c t + i_s C \int [\sum_Q Y_Q L''(x'_Q)] D^3 P(D) dD \quad (6.14)$$

onde i_s é o incremento até a saturação; C é proporcional à fração volumétrica $\Phi(D)$ e a $S_Q(t)$; Y_Q é a fração de aglomerados do tipo Q (tal que, $\sum_Q Y_Q = 1$); D é o diâmetro das partículas com uma polidispersão dada por $P(D)$; e $L''(x'_Q)$, assim como na BME, é uma Langevin modificada de segunda ordem:

$$L''(x'_Q) = 1 - \frac{3}{x'_Q} \coth(x'_Q) + \frac{1}{(x'_Q)^2} . \quad (6.15);$$

O argumento da Langevin modificada, assim como na equação 6.8, é dado por:

$$x'_Q = \begin{cases} \frac{M_p^s A_H t \pi D^3}{k_B T \cdot 6} , & \text{para } Q = 1 \\ \frac{M_p^{ef} A_H t \pi D^3}{k_B T \cdot 6} , & \text{para } Q \geq 2 \end{cases} \quad (6.16)$$

sendo A_H uma constante proporcional a H_M e a $|\vec{z}|$. Analogamente a equação 6.9, a permeabilidade magnética efetiva dos aglomerados é dada por:

$$M_p^{ef} = Q M_p^s [1 + A_t \bar{N}_v Q M_p^s \Phi(D) Y_Q S_Q(t) f_Q(t)], \quad \text{para } Q = 2, 3, \dots \quad (6.17)$$

em que A_t é uma constante e a função de interação entre partículas (Shtrikman, et al., 1981; Chantrell, et al., 1983; Dormann, et al., 1988; Dormann, et al., 1999) de um aglomerado com um número de vizinhos ($\bar{N}_v = Q - 1$) é dada por:

$$f_Q(t) = \tanh[\pi D^3 A_H t \bar{N}_v Q M_p^s \Phi(D) Y_Q S_Q(t) / 6 k_B T]. \quad (6.18)$$

O efeito da viscosidade magnética na permeabilidade magnética (Cullity, et al., 2009; Chikazumi, 1997) é descrito pela componente $F_Q(t) = C_t \exp(-t/t_Q)$ na função:

$$S_Q(t) = [1 + t F_Q(t)] \quad (6.19)$$

6.4.3 Análise dos dados da m_a e i_R

A partir dos dados coletados para a amostra MKa, diluída a 1:4, devido à transparência da amostra e dos modelos apresentados nas seções 6.2.2 e 6.4.2 obtivemos os ajustes mostrados para os dados da massa aparente (Figura 6.27) e para o índice de reflexão. Observe que, para melhor comparação dos dados, serão plotados nos gráficos a variação da massa aparente ($\Delta m_a = m_a(t) - m_i$) e a variação do índice de reflexão ($\Delta i_R = i_R(t) - i_i$), descontadas as suas componentes lineares com o tempo $m_c t$ e $i_c t$, respectivamente. E, ainda para comparação gráfica, será sempre tomado o valor negativo do índice de reflexão ($-i_R(t)$ ou $-\Delta i_R$).

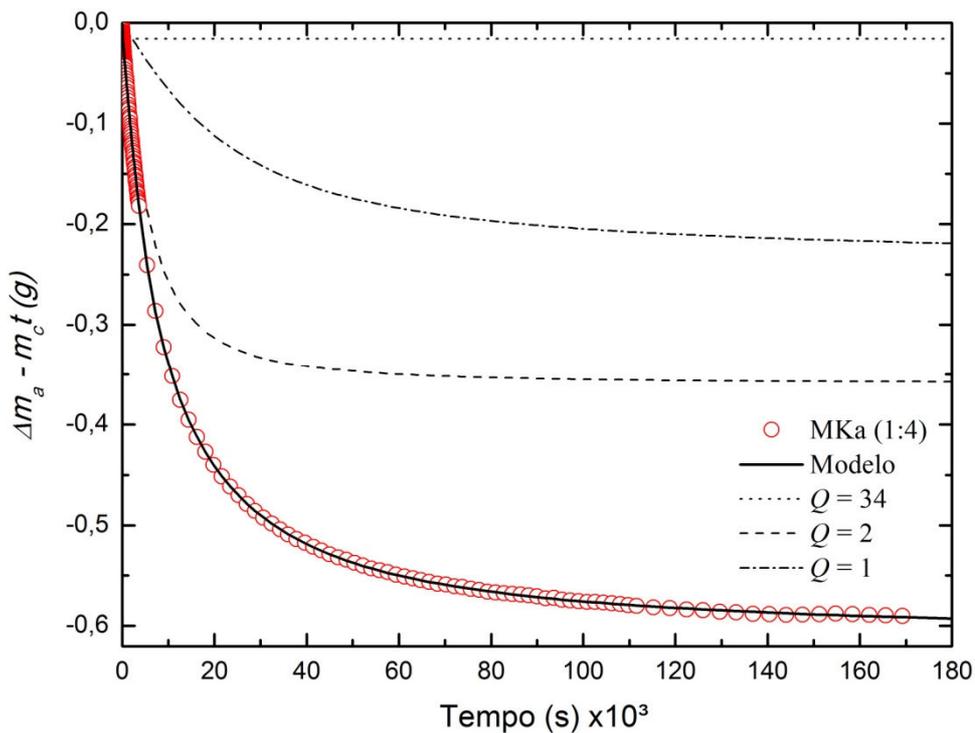


Figura 6.27 Ajuste para m_a da amostra MKa diluída a 1:4 na montagem óptica, em que os dados estão dispostos descontando a contribuição inicial, m_i . Observa-se a presença de monômeros, dímeros e aglomerados com 34 partículas.

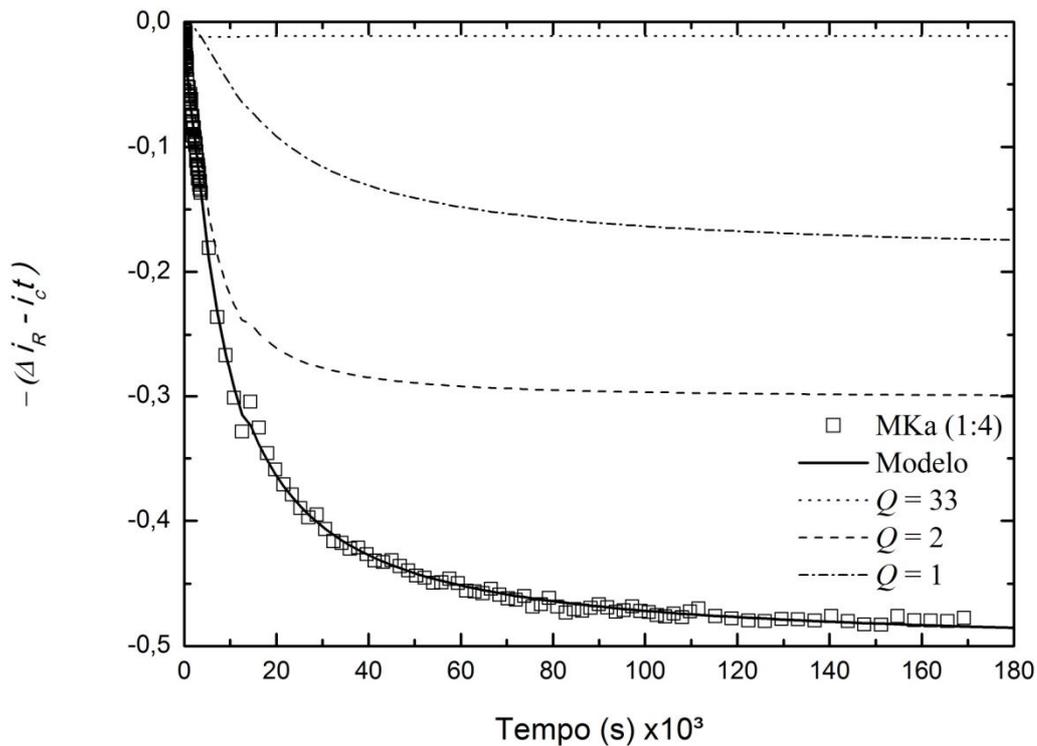


Figura 6.28 Ajuste para i_R da amostra MKa diluída a 1:4, em que os dados estão dispostos descontando a contribuição inicial, i_i . Observa-se a contribuição para a variação da luz refletida de monômeros, dímeros e partículas com 33 agregados

Sendo que os parâmetros de ajuste estão dispostos na Tabela 6.5

Tabela 6.5 Parâmetros dos ajustes para m_a e i_R , segundo os respectivos modelos.

$m_i(\text{g})$	$m_s(\text{g})$	$m_c(\text{g/s})$	$Y_1(\%)$	$Y_2(\%)$	Q_A	$Y_A(\%)$
($\pm 0,002$)	($\pm 0,006$)	($\pm 5 \times 10^{-9}$)	($\pm 0,2$)	($\pm 0,2$)	($\pm 0,4$)	($\pm 0,02$)
0,25	0,60	$1,2 \times 10^{-7}$	38,8	58,6	32,9	2,6
i_i	i_s	$i_c(1/\text{s})$	$Y_1(\%)$	$Y_2(\%)$	Q_A	$Y_A(\%)$
($\pm 0,003$)	($\pm 0,004$)	($\pm 5 \times 10^{-9}$)	($\pm 0,3$)			
0,55	0,51	$1,1 \times 10^{-7}$	37,7	59,5	34,2	2,8

Observando os gráficos e os parâmetros dos respectivos ajustes, percebemos a grande semelhança dos resultados. Apesar de serem medidas de um mesmo fenômeno, as técnicas de

observação são independentes e com enfoque distintos. Uma observa a interação direta entre o gradiente de campo magnético e o momento magnético das partículas do fluido, enquanto a outra a variação da intensidade da luz refletida devido à variação da concentração da amostra com o tempo. Isso explica a pequena diferença entre os parâmetros encontrados, o que revela a ótima coerência entre as duas técnicas de observação.

Com a finalidade de avaliar as técnicas e os métodos de observação, sob o ponto de vista da sedimentação, foi estimado o tempo de precipitação pelas duas técnicas (Figura 6.29 e Figura 6.30).

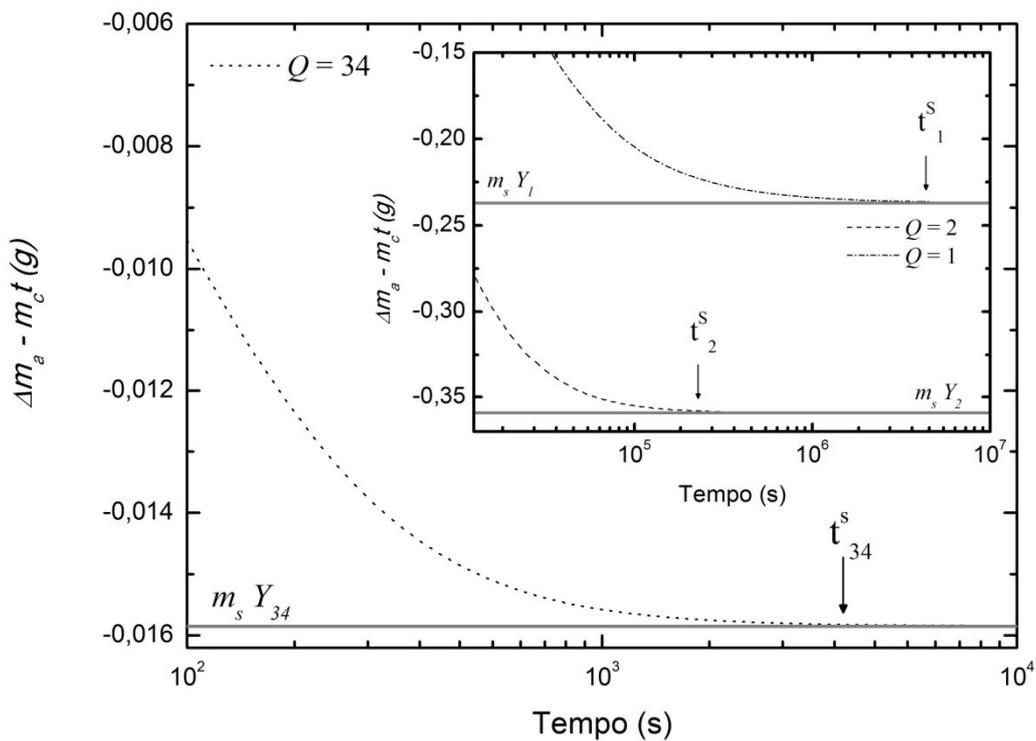


Figura 6.29 Tempo de sedimentação para a amostra MKa diluída a 1:4, estimado a partir da massa aparente. Em que o tempos típicos de sedimentação ajustados é de $4,9 \times 10^6$ s para monômeros, $2,1 \times 10^5$ s para dímeros e $3,9 \times 10^3$ s para aglomerados com 34 partículas.

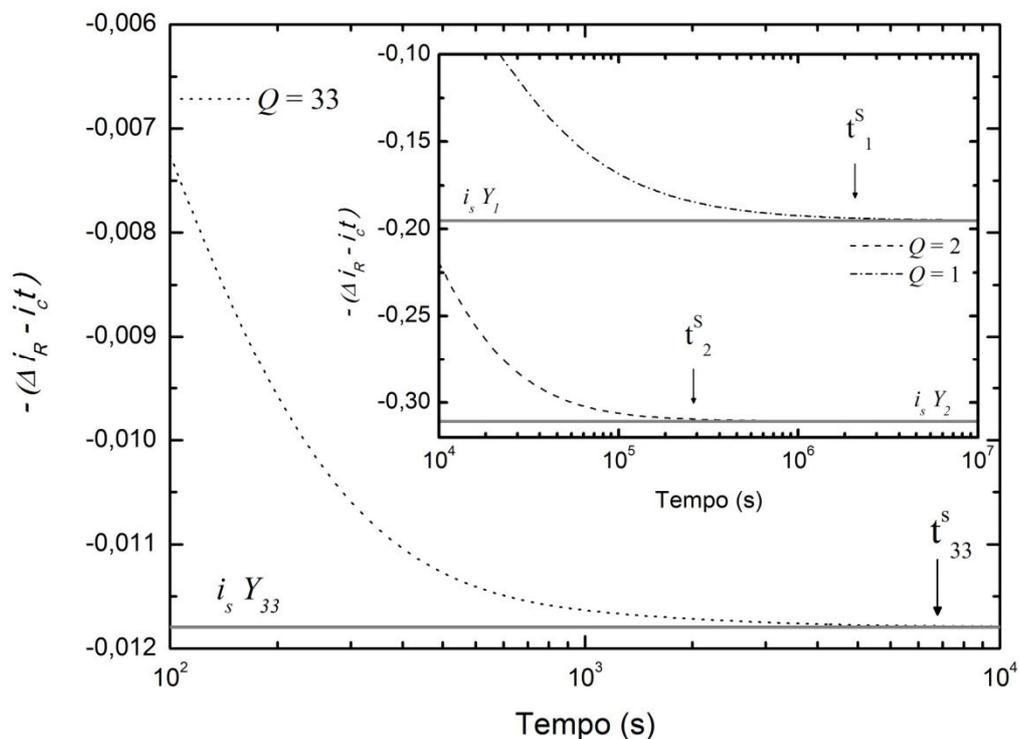


Figura 6.30 Tempo de sedimentação para a amostra MKa diluída a 1:4, estimado a partir do índice de reflexão. Em que o tempos típicos de sedimentação ajustados é de $2,4 \times 10^6$ s para monômeros, $3,7 \times 10^5$ s para dímeros e $4,5 \times 10^3$ s para aglomerados com 33 partículas.

Podemos comparar os tempos de sedimentação estimados, t_Q^s , para a amostra MKa obtido para os aparatos e técnicas diferentes (Tabela 6.6).

Tabela 6.6 Tempos de sedimentação para a amostra MKa

Diluição	Montagem	Técnica	t_1^s (s)	t_2^s (s)	t_{26}^s (s)	t_{33}^s (s)	t_{34}^s (s)
1:1	força	$m_a(t)$	$3,0 \times 10^7$	$2,1 \times 10^6$	$4,9 \times 10^3$	-	-
1:4	força	$m_a(t)$	$4,9 \times 10^6$	$2,1 \times 10^5$	-	-	$3,9 \times 10^3$
	reflexão óptica	$i_R(t)$	$2,4 \times 10^6$	$3,7 \times 10^5$	-	$4,5 \times 10^3$	-

Observamos uma ótima concordância entre os tempos de precipitação estimados a partir dos diferentes aparatos. A pequena diferença entre os tempos obtidos por diferentes montagens pode ser explicada pela diferença de geometria e das configurações de campo.

Feita essa comparação de parâmetros e ajustes, podemos chegar à conclusão da validade da técnica na qual a partir da luz refletida pela amostra podemos obter dados importantes para a caracterização de amostras. A coerência entre as informações dadas por meio da observação da massa aparente e do índice de reflexão pode ainda ser ratificada quando comparamos os dados experimentais e o ajuste das curvas se aplicados os devidos modelos e tomando somente a variação normalizada ao valor de saturação (Figura 6.31).

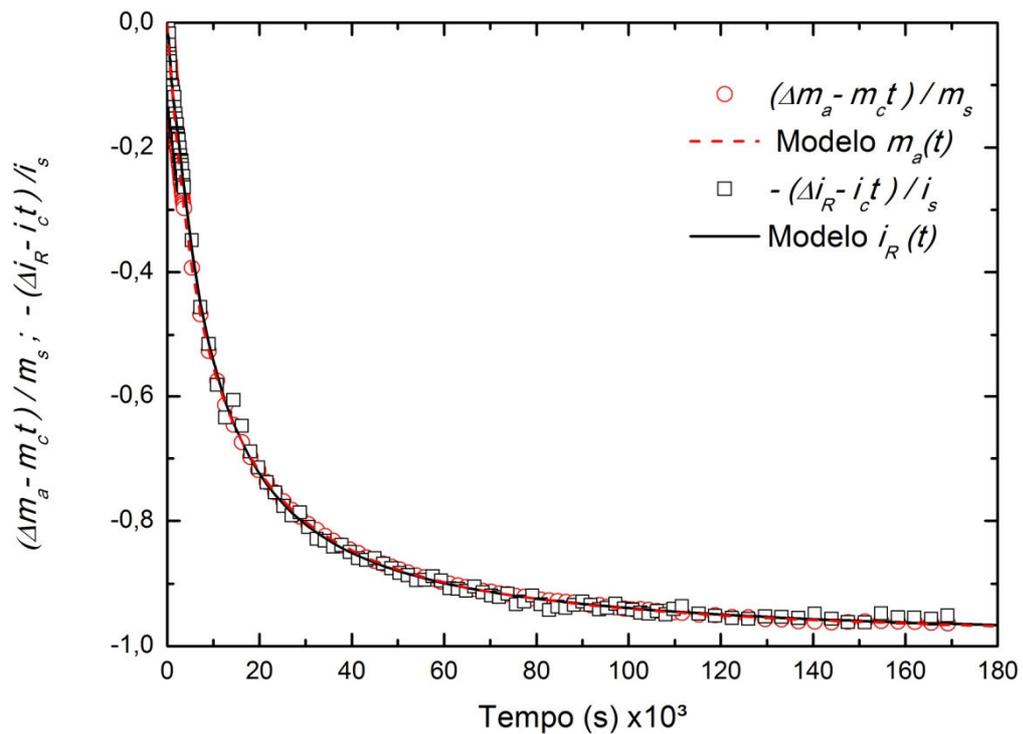


Figura 6.31 Comparação de dados e ajustes das técnicas da montagem óptica para a amostra MKa (1:4) uma vez aplicado os modelos propostos.

Desta forma ambos os aparatos se mostraram eficientes para avaliar o número de partículas no aglomerado, e as suas respectivas frações, bem como o tempo de sedimentação. Sendo que a abordagem óptica possui um menor custo do que a abordagem da massa aparente, já que uma vez comprovada a sua coerência com a da massa aparente não é necessário dispor de uma balança analítica para avaliar os parâmetros aqui descritos.

Conclusões e Perspectivas

Com intuito de estudar a sedimentação de fluidos magnéticos, forçada por um gradiente de campo magnético, foram desenvolvidos aparatos experimentais e seus respectivos modelos teóricos, capazes de estimar importantes parâmetros de caracterização (número médio de partículas por aglomerado, fração de aglomerados, tempo de sedimentação, dentre outros). Foram apresentados dois sistemas experimentais distintos para a obtenção desses dados (ambas baseadas no uso de balanças de precisão), sendo que em uma delas também foi analisado uma abordagem estritamente óptica. Como suporte às novas técnicas e aos aparatos experimentais foram utilizadas as já consolidadas técnicas de Birrefringência Magnética Estática, Magnetização e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Pode-se concluir a partir de uma análise qualitativa:

- A importância de se verificar qual o intervalo de concentração da amostra de fluido magnético quando vai se proceder à análise dos dados de birrefringência. Pois, dependendo da concentração, a aproximação $\Delta n \propto I^{1/2}$ pode não ser válida, devendo ser utilizado, portanto, o seno e não meramente seu argumento;
- O protocolo de medição utilizado na amostra MCit pode ser utilizado para obtermos, a partir de uma amostra inicial, amostras contendo partículas com menor diâmetro médio que a amostra inicialmente sintetizada.

E a partir da análise quantitativa:

- A técnica desenvolvida a partir do uso de uma balança de precisão mostrou-se altamente aplicável para a caracterização inicial de fluidos magnéticos;
- Comparando-se as configurações diferentes dos ímãs utilizados, os dados foram basicamente os mesmos. A única variação significativa foi referente à m_i , podendo ser explicada devido a mudanças na intensidade e distribuição das linhas de campo;
- Os modelos teóricos para $m_a(t)$ e para $i_R(t)$ mostraram-se autoconsistentes e os seus resultados e análises foram compatíveis quando comparados com as técnicas tradicionais;
- O software desenvolvido para a automatização do sistema mostrou-se robusto e plenamente aplicável em conjunto com as técnicas apresentadas;
- A montagem óptica, desenvolvida a partir da montagem da balança, para a caracterização a partir da intensidade de luz refletida mostrou-se altamente aplicável, uma vez que o custo do equipamento é a ainda menor que o da versão com a balança e a qualidade da caracterização é a mesma.
- É possível, a partir das técnicas utilizadas, estimar o tempo de sedimentação da amostra, quando submetida a um gradiente de campo, o que, uma vez estimados os t_Q^S , permite a separação da amostra de acordo o número médio de agregados desejados bem como estipular um prazo de validade da amostra para uma aplicação em tais condições.

Como perspectivas futuras a este trabalho sugerimos:

- O estudo mais aprofundado da utilização da técnica que se baseia na luz refletida/transmitida. Avaliando se, dentre outras, regiões de diferentes comprimentos de onda e a polarização da luz;
- Fazer uma análise completa da diluição e a repetição do protocolo de medidas da amostra MCit de maneira a avaliar a real aplicabilidade dele para a redução do diâmetro médio das partículas.

Referências

- Bacri, J. C. e Persynski, R. 1996.** Magnetic Fluids and Applications Handbook. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Paris : Begell house, inc, 1996.
- Bacri, J.C, et al. 1986.** Magnetic Colloidal Properties of Ionic Ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1986, Vol. 62, 36-46.
- Bakuzis, A. F., et al. 2001.** Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*. 2001, Vol. 90, (891-895).
- Báo, S.N. e Carvalho, S.M.F. 2008.** *Apostila de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Biologia*. Brasília : Instituto de Biologia - Departamento de Biologia Celular, 2008.
- Bean, P.C. 1955.** Hysteresis Loops of Mixtures of Ferromagnetic Micropowders. *Journal of Applied Physics*. 1955, Vol. 26, (1381-1383).
- Becker, J. J. 1957.** Magnetic method for the measurement of precipitate particle sizes in a Cu-Co alloys. *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Petrol. Eng.* 1957, Vol. 89, (59).
- Berkovski, B. 1996.** *Magnetic fluids and applications handbook (editor in chief)*. New York : Begell house, inc., 1996.
- Bitter, F. 1932.** Experiments of the nature of ferromagnetism. *Physical Review*. 41, 1932, (507-528).
- Butter, K., et al. 2003.** Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nature materials*. 2003, Vol. 2, (88-91).
- Chantrell, R. W. e Wohlfarth, E. P. 1983.** Dynamic and static properties of interacting fine ferromagnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1983, Vol. 40, (1).

Chaudhari, S., et al. 2012. Exploration on Use of Ferrofluid in Power Transformers. *IEEE 10th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials.* 2012.

Chikazumi, S. 1997. *Physics of Ferromagnetism.* New York : Oxford University Press, 1997. pp. 550-564.

Cullity, B. D. e Graham, C. D. 2009. *Introduction to Magnetic Materials.* Hoboken : John Wiley & Sons, 2009.

Damiani F., Tatsch P. J. 2000. *Apostila de Medidas para Caracterização e Análise de Materiais - Microscopia Eletrônica de Transmissão.* Campinas - SP : UNICAMP - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação - Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotônica, 2000.

Davis, R. S. 1993. New method to measure magnetic susceptibility. *Meas. Sci. Technol.* 1993, Vol. 4, (141-147).

Dormann, J. L., Bessais, L. e Fiorani, D. 1988. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988, Vol. 21, pp. 2015-2034.

Dormann, J.L., Fiorani, D. e Tronc, E. 1999. On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 1999, Vol. 202, (251-267).

Eisberg, R. e Resnick, R. 1979. *Física Quântica.* s.l. : Elsevier, 1979.

Elmore, W.C. 1938. The magnetization of ferromagnetic colloids. *Physical Review.* 1938, Vol. 54, (1092-1095).

Eötvös, R.V. 1896. *Ann. Phys.* 1896, Vol. 59, (354).

Ferreira, M. A. 2008. *Caracterização eletroquímica de colóides magnéticos visando a aplicações nanotecnológicas e nanobiotecnológicas.* Instituto de Química, UnB. 2008. Dissertação de Mestrado.

Figueiredo, L. C. 2009. *Sistemas magnéticos nanoparticulados à base de maghemita.* Instituto de Física, UnB. 2009. Tese de Doutorado.

Gonçalves, G. R. R. 2004. *Caracterização Magneto-Óptica e Magnética de Fluidos Magnéticos Iônicos e Surfactados.* Instituto de Física, UnB. 2004. Tese de Doutorado.

Gravina, P. P. 2005. *Estudo de fluidos magnéticos concentrados por birrefringência magnética estática.* Instituto de Física, UnB. Brasília : s.n., 2005. Dissertação de Mestrado.

Gravina, P. P., et al. 2005. Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time-dependent birefringence measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2005, Vol. 289, pp. 448-451.

Gunther, D. e Buske, N. 1993. DE Patents 4325386 and 4327826. 1993.

Jackson, J.D. 1998. *Classical Electrodynamics.* California : John Wiley & Sons, Inc, 1998.

Kalafalla, S.E. e Reimers, G.W. 1973. 3 764 540 US Patent, 1973.

Laurent, S., et al. 2011. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2011, Vol. 166, (8-23).

MagneRide. Delphi Corporation© . 2008. http://www.vehicledynamics-expo.com/08vdx_conf/pdf/day_1/olivierraynauld.pdf : (adaptada), 2008.

Maier-Hauff, K., et al. 2007. Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: Results of a feasibility study on patients with glioblastoma multiforme. *Journal of Neurooncol.* 2007, Vol. 81, (53-60).

Massart, R. 1982. *Magnetic fluid and process for obtaining them.* 4 329 241 US Patent, 1982.

—. 1995. Synthesis of very fine maghemite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, Vol. 149, (6-9).

McCurrie, R. A. 1994. *Ferrimagnetic Materials Structure and Properties*. San Diego : Academic Press Limited, 1994.

Morais, P. C., et al. 2010. Tailoring Magnetic Nanoparticle for Transformers Application. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010, Vol. 10, (1251-1254).

Ochonski, W. 2010. Application of shape memory materials in fluid sealing technology. *Industrial Lubrication and Tribology*. 2010, Vol. 62, (99-110).

Odenbach, S. 2009. *Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids*. Berlin : Springer, 2009.

—. 2003. Ferrofluids-magnetically controlled suspensions. *Colloids and Surfaces A*. 2003, Vol. 217, (171-178).

Oliveira, F. M. L. 2009. *Investigação de propriedades magnéticas e ópticas de fluidos magnéticos biocompatíveis*. Instituto de Física, UnB. 2009. Dissertação de Mestrado.

Oliveira, F. M. L., et al. 2009. Aging investigation of biocompatible magnetic fluids modulated by sample. *Journal of Applied Physics*. 2009, Vol. 105, p. 033906.

Oliveira, F.M.L, et al. 2006. The influence of the nanoparticles dilution upon the structure of molecular-coated magnetic fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, Vol. 352, (3689-3691).

Olympus®. Olympus website. [Online] [Citado em: 17 de novembro de 2008.] Modificada. <http://www.olympusmicro.com/copyright/index.html>.

Pankhurst, Q. A., et al. 2003. Applications of magnetic nanoparticle in biomedicine. *Journal of Physics D*. 2003, Vol. 36, (R167-R181).

Pankhurst, Q. A., et al. 2009. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, Vol. 42, (15pp).

Papell, S.S. 1965. *Low viscosity fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles.* 3 215 572 US Patent, 1965.

Qu, Wei-Lian, et al. 2009. Intelligent control for braking-induced longitudinal vibration responses of floating-type railway bridges. *Smart Materials and Structures.* 2009, Vol. 18, (125003).

Rankine, A. O. 1934. A simple method of demonstrating the paramagnetism and diamagnetism of substances in magnetic fields of low intensity. *Proceedings of the Physical Society.* 1934, Vol. 46, (391).

Rosensweig, R. E. 1969. 3 700 595 US Patent, 1969.

—. 1997. *Ferrohydrodynamics.* Mineola, NY : Dover Publications, INC., 1997.

Rosensweig, R. E., et al. 2008. Study of audio speakers containing ferrofluid. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER.* 2008, Vol. 20, (204147).

Segal, V. e Raj, K. 1998. An investigation of power transformer cooling with magnetic fluids. *Indian journal of engineering & materials sciences .* 1998, Vol. 5, (416-422).

Segal, V., et al. 2000. Experimental study of magnetic colloidal fluids behavior in power transformers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 215, 2000, pp. 513-515.

Shilomis, M.I. 1974. Magnetic Fluids. *Sov. Phys. Usp.* 1974, Vol. 17, (153-169).

Shtrikman, S. e Wohlfarth. 1981. The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses. *Physics Letters.* 1981, Vol. 85A, (467).

Skeff Neto, K., et al. 2001. The influence os aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids. *Journal of Applied Physics.* 2001, Vol. 89, (3362-3368).

Sousa, M. H. 1998. *Novos Fluidos Magnéticos à Base de Nanoestruturas do Tipo Espinélio (Ferrita de Cobre, Níquel e Zinco): Síntese e Caracterização por Difração de Raios*

X, *Microscopia Eletrônica, Magnetização e Birrefringência Magneto-Ótica*. Instituto de Química, UnB. 1998. Dissertação de Mestrado.

Spencer, B. e Nagarajaiah, S. 2003. State of the Art of Structural Control. *Journal of Structural Engineering*. 2003, Vol. 129, (845–856).

Xu, M. e Ridler, P. J. 1997. Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*. 1997, Vol. 82, (326-332).

Anexo

Trabalhos Submetidos e Publicados

Characterization of magnetic fluids using particle sedimentation under gradient of magnetic field: A balance approach method

F.M.L. Oliveira¹, M. Parise¹, P.E.N. de Souza¹, P.C. Morais^{1,2} and K. Skeff Neto¹

¹Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910-900, Brazil

²Huazhong University of Science and Technology, Department of Control Science and Engineering, Wuhan 430074, China

E-mail: pcmor@unb.br

Abstract:

In this study we report on a new, simple and inexpensive apparatus for magnetic fluid (MF) characterization. The experimental set up includes a balance and is able to assess important parameters (morphological finger printer) of MF samples under forced sedimentation due to the action of a gradient of magnetic field. Morphological finger printer includes average number of particles/cluster (Q) and fractional contents (Y_Q) of magnetic units (isolated particles and clusters). The MF samples investigated consist of nanosized magnetite and maghemite particles stably-suspended in aqueous medium. We found within the magnetite-based MF sample isolated particles ($Q = 1$), dimers ($Q = 2$) and clusters ($Q = 26$) contributing for the sedimentation process with fractional contents of $Y_1 = 48.3\%$, $Y_2 = 38.7\%$ and $Y_{26} = 13.0\%$, respectively. For the maghemite-based MF sample we found isolated particles, dimers and clusters ($Q = 7$) contributing for the sedimentation process with fractional contents of $Y_1 = 70.8\%$, $Y_2 = 10.1\%$ and $Y_7 = 19.1\%$, respectively. Additionally, we found Q and Y_Q values strongly influencing the MF sample's sedimentation times (t_Q^s). We found for the magnetite-based MF sample sedimentation times of $t_1^s \cong 350$ days, $t_2^s \cong 23$ days, and $t_{26}^s \cong 80$ min. Static magnetic birefringence (SMB) measurements were also carried out for both MF samples. We found excellent agreement on the average number of particles/cluster (Q_A) obtained from both experimental techniques.

1. Introduction

One of the main challenges in magnetic fluid (MF) production is related to quality control, though MF has reached the market more than forty years ago [1, 2, 3, 4, 5]. Nowadays, due to several emerging areas in which MF samples are currently under test or already being used, as for instance device refrigeration and biomedicine [6, 7, 8, 9] the need for scaling up MF production, evolving from liter batched-volumes up to cubic meter-scale while keeping the current high-quality level achieved on small-scale production deepens even further the issue of quality control. Additionally, MF quality control tools are expected to provide robust information for large-scale production, allowing the industrial process to be reprogrammed in order to keep materials' technical specifications within higher standards. Nevertheless, there is a gap in the literature regarding an approach for easy, quick, highly-reproducible and inexpensive assess to the morphological finger printer of a MF sample, namely the average particle diameter (\bar{D}) plus diameter dispersion (σ_D), the average cluster size (\bar{Q}) plus cluster size dispersion (σ_Q), and the fractional content of magnetic units (isolated particles and clusters) in suspension.

The present study reports on the introduction of a new apparatus developed for estimating the MF sample's morphological finger printer (\bar{D} , σ_D , \bar{Q} , σ_Q , monomers %, and clusters %). The proposed system is based on the Davis balance [10], being extremely simple, inexpensive and robust for monitoring MF production. These features can be successfully used to adjust the externally-controlled synthesis parameters in order to fine tuning the final MF sample's characteristics aiming a particular application. Further, the new system also provides information regarding the MF sample's sedimentation and colloidal stability. Additionally, the model we used to fit the recorded experimental data will be herein introduced. The model proposes a new approach to describe the forced nanoparticle sedimentation while the MF sample is positioned in an external gradient of magnetic field, which includes the above-mentioned morphological finger printer parameters. Parameters which are also included into the MF production protocol, engineered for a particular application, are the nanoparticle core's stoichiometry, nanoparticle's surface functionalization, and carrier fluid. In addition to the description of the new apparatus and the analysis of the data recorded from it using two different MF samples we also included the static magnetic birefringence (SMB) data of the investigated MF samples. The SMB data were used to assess the average number of particles/cluster (\bar{Q}) in order to make a comparative analysis between the values obtained from both experimental techniques.

2. Description of the Apparatus

Balance has been used as an important tool for over a century to assess magnetic information from a wide variety of materials and systems. Among others, Eötvös [11] used a torsion balance to measure non-uniformity of the Earth's magnetic field. Rankine [12] used a similar balance to demonstrate paramagnetism or diamagnetism of materials while interacting with low-intensity magnetic fields. Based on Rankine balance Davis [10] proposed a method to measure magnetic susceptibility using a commercially-adapted precision balance. He attached a permanent magnet to the balance in a configuration where the mass reading in the balance's display scales with the magnet force between the probed sample and the magnet. From this approach it was possible to measure the sample's magnetic susceptibility (χ). The apparatus reported in the present study is based on Davis balance. Actually, we changed Davis' set up to assess the morphological finger printer of MF

samples. Besides the morphological characterization the system also provides information regarding the MF sample's sedimentation and colloidal stability.

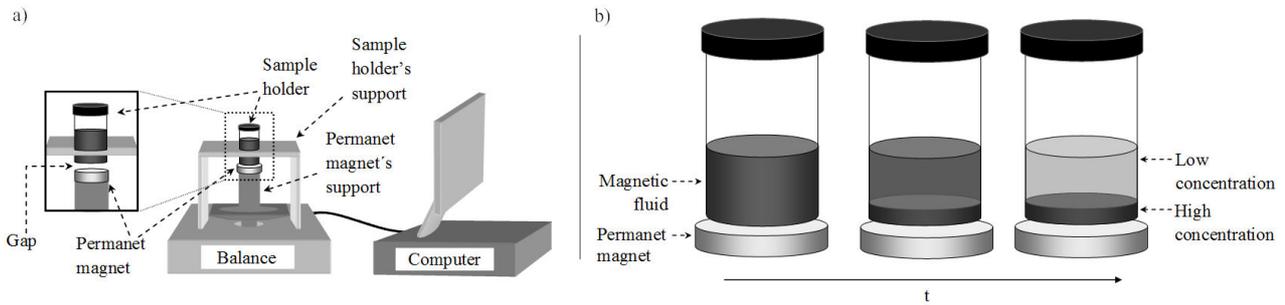


Figure 1 (a) Schematic diagram of the apparatus. Positioning of the sample holder with respect to the permanent magnet is shown in the detail. (b) Schematic diagram of the time (t) evolution of the MF sample's visual appearance.

Figure 1(a) shows schematically the new apparatus, which includes the balance, the sample holder's support and the permanent magnet's support. The support of the sample holder has been designed in a way that the sample holder (about 10 mm diameter and 25 mm height) does not touch the permanent magnet (NdFeB magnet with bipolar axial magnetization, 10 mm diameter, and 5 mm height), keeping a small gap (around 3.5 mm) in between them, whereas the permanent magnet is tightly attached to its support and placed over the balance's pan. All supports were made from non-magnetic material and the balance reset function was always used before start recording data. The set up was designed to be easily aligned and the supports quickly removable. All experiments were performed at room temperature (25°C). Figure 1(b) shows schematically the time evolution of the MF sample's visual appearance. In Figure 1(b) the steady-state final scenario (far right hand-side panel) shows clear sample's phase separation with the bottom phase reaching its maximum particle volume fraction. Actually, very high-quality MF samples are expected to show complete reversibility of phase separation upon removal of the external gradient of magnetic field.

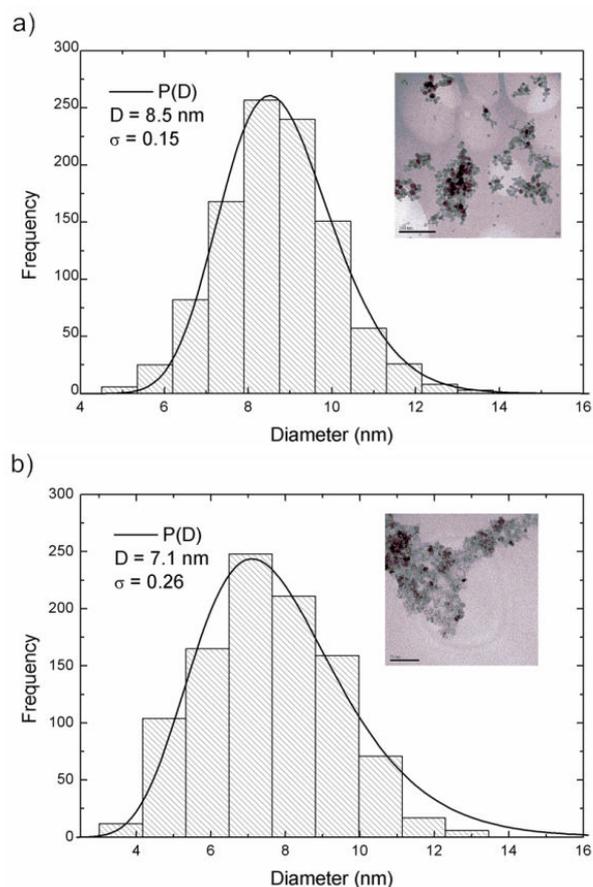


Figure 2. Particle size histogram (vertical columns) of (a) magnetite (Fe₃O₄) and (b) maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticles investigated in this study. The solid smooth lines in both panels represent the best curve-fitting using a log-normal distribution function. The insets show typical TEM micrograph of the nanoparticles.

The MF samples used in this study were prepared using multiple steps protocol, as described in the literature [13]. Bare magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle was first co-precipitated from a mixture of iron (II) and iron (III) ions in alkaline aqueous medium. In the second step the as-precipitated material was re-suspended in low pH (1.6-2.0) aqueous medium. Surface-functionalization of the as-suspended nanoparticles was performed by adding a hot aqueous solution of citric acid under vigorous stirring. Finally, a stable magnetite-based MF sample was obtained by adding a basic water solution until pH7-pH8 was achieved. Dextran encapsulated maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticle was produced as follows. In the first step an aqueous solution containing iron (II) and iron (III) ions was mixed with an aqueous solution containing dextran. In the second step dextran-encapsulated magnetite was co-precipitated in alkaline aqueous medium. The as-produced dextran-encapsulated magnetite was stirred for 20 hours in the presence of air in order to assure full oxidation of magnetite to maghemite. Then, the suspension was centrifuged and the precipitated washed with mili-Q water until pH=7 was recorded from the supernadant. Finally, a stable dextran-encapsulated maghemite-based MF sample was obtained by adding mili-Q water following sonication for 20 minutes.

Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were used to assess the average particle diameter/diameter polydispersity index of the as-produced magnetite (8.5 nm/0.15) and maghemite (7.1 nm/0.26) nanoparticles. The samples' parameters were obtained by fitting the particle size histogram using a log-normal distribution function, as shown in Figures 2(a) and 2(b). The insets

of Figures 2(a) and 2(b) show typical TEM micrographs of magnetite and maghemite nanoparticles, respectively. Particle concentration of the stock MF samples was 2.9×10^{17} particle/mL and 4.6×10^{16} particle/mL for magnetite-based and maghemite-based MF samples, respectively.

3. Theoretical Model

3.1 Balance Model

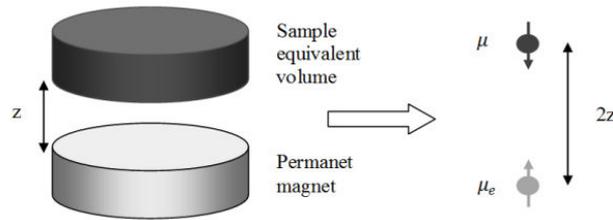


Figure 3. Schematic diagram of the approximation for the interaction between the sample's equivalent volume and the permanent magnet. The right-hand panel shows the equivalent magnetic dipole approximation for the sample's equivalent volume and permanent magnet with their magnetic moment μ and μ_e , respectively.

We start considering a permanent magnet with magnetic moment μ_e at a small vertical distance (\vec{z}) from the MF sample's equivalent volume with magnetic moment μ , as shown in Figure 3. Using the apparatus configuration the two interacting magnetic dipoles approximation follows the literature [14] and the magnetic force acting on the MF sample is given by [10]:

$$F_{mag} \cong \frac{3\mu'\mu\mu_e}{32\pi z^4} = \frac{3\mu'\mu^2}{64\pi z^4} \chi_0 \quad , \quad (1)$$

where μ' is the vacuum magnetic permeability and χ_0 is the initial volumetric MF sample susceptibility. The maximum field (H_M) the MF sample is subjected to is given by [10]:

$$H_M = \frac{\mu_e}{2\pi z^3} \quad . \quad (2)$$

Therefore, we can write down the magnetic force acting on the MF sample as:

$$F_{mag} = A\mu \quad , \quad (3)$$

where A is a constant related to the experimental setup and initial sample characteristics. Note that while running the experiment μ is actually a function of time (t), $\mu \equiv \mu(t)$ [15, 16]. However, according to in the apparatus schematically shown in Figure 1(a) the interacting sample-magnet force (F_{mag}) can be measured by the force acting on the balance's pan (F_{bal}):

$$F_{mag} = -F_{bal} = |m_a g| \quad , \quad (4)$$

where g is gravity and m_a is the apparent mass probed by the balance. Nevertheless, as the MF sample is exposed to a gradient of external magnetic field the sample starts to show a time-dependent (t) non-homogenous aspect. The concentration changes continuously and visually along the z -axis, due to the action of the magnetic force upon each suspended magnetic unit.

At this point we emphasize that the apparent mass recorded in the balance (m_a) scales with the sample's magnetic moment ($\mu(t)$). Actually, the apparent mass is related to the magnetic interaction between the permanent magnet and the MF sample's volume. The value of the apparent mass scales with the magnetization of the sample and we use the m_a value recorded by the balance to describe the time dependence of sedimentation process associated to different clusters. The apparent mass function can be expressed as $m_a(t) = -m_i - m_c t - \mathcal{O}(t^n)$, where m_i is the initial apparent mass ($t = 0$), m_c is a constant related to the particles with low intrinsic coercivity field ($H_{ci} \approx 0$) with sedimentation dominated mainly by the gravitational field. Notice, however, that as the magnetic force between the MF sample and the balance's pan is attractive, pulling the pan upwards, the measured mass displays a negative value. The higher-order term, $\mathcal{O}(t^n)$, includes the magnetization of the MF sample modulated by a time-dependent function, the latter associated to both the after effect [15] and the particle-particle interaction [17]. Magnetization of ideal (isolated and non-interacting nanoparticles) MF samples is usually described by the first-order Langevin's function. However, besides suspended isolated particles a real MF sample also presents suspended clusters consisting of Q -particles interacting to one-another [18]. Then, we claim that the description of the higher-order term, $\mathcal{O}(t^n)$, follows the same model picture successfully applied to describe static magnetic birefringence data [19, 20], except that we must include the time dependence behavior via the after effect and the particle-particle interaction, as discussed below. Therefore, we can rewrite the $m_a(t)$ function more explicitly as:

$$m_a(t, H_M, \bar{D}, \sigma, \bar{t}_Q, \sigma_Q) = -m_i - m_c t - m_s B \int [\sum_Q Y_Q L'(x_Q)] D^3 P(D) dD \quad , \quad (5)$$

where the indexes i and s correspond to initial and saturation, respectively, Y_Q is the fraction of particles agglomerated as clusters consisting of Q -particles constrained by $\sum_Q Y_Q = 1$, $L'(x_Q) = \coth(x_Q) - (1/x_Q)$ is a modified first-order Langevin's function, $P(D)$ describes the particle diameter (D) distribution here taken as a log-normal distribution function characterized by the average particle diameter (\bar{D}) and diameter polydispersity index (σ_D), and B is proportional to the net particle volume fraction $\Phi(D)$ and $S_Q(t)$, the latter associated to the after effect. The argument of the modified Langevin function is given by:

$$x_Q = \begin{cases} \frac{M_p^s A_H t \pi D^3}{k_B T \cdot 6} \quad , \quad \text{for } Q = 1 \\ \frac{M_p^{ef} A_H t \pi D^3}{k_B T \cdot 6} \quad , \quad \text{for } Q \geq 2 \end{cases} \quad , \quad (6)$$

where $M_p^s = \rho M_s$ is the particle magnetization (ρ , g/cm³, is the particle density and M_s is the bulk saturation magnetization), A_H is a constant (in units of Oe/s) proportional to H_M and z , k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. Note that the argument describing clusters (x_Q) consisting of Q -particles ($Q \geq 2$) includes the magnetic permeability contribution via the effective cluster magnetization (M_p^{ef}):

$$M_p^{ef} = Q M_p^s [1 + A_t \bar{N}_v Q M_p^s \Phi(D) Y_Q S_Q(t) f_Q(t)] \quad , \quad \text{for } Q = 2, 3, \dots \quad , \quad (7)$$

where A_t is constant. Note that the term $f_Q(t) = \tanh[\pi D^3 A_H t \bar{N}_v Q M_p^s \Phi(D) Y_Q S_Q(t) / 6 k_B T]$ appearing in Eq. (7) describes higher order particle-particle interaction within the cluster ($\bar{N}_v = Q - 1$), as described in the literature [17, 21, 22, 23]. Actually, the effective cluster magnetization (M_p^{ef}) defined by Eq. (7) is taken into the argument of the modified Langevin function, which is included in Eq. (5). This means that the sum appearing on the right hand-side of Eq. (5) does not represent a

simple weighting approach. Additionally, the after effect introduced into the description of the magnetic permeability, also called magnetic viscosity, is accounted for by $F_Q(t)$ appearing within the $S_Q(t)$ function, as described in the literature [15, 24]:

$$S_Q(t) = [1 + tF_Q(t)] \quad , \quad (8)$$

with:

$$F_Q(t) = C_t \exp\left(-\frac{t}{t_Q}\right) \quad . \quad (9)$$

The rate of change of $F_Q(t)$ is governed by a time decay constant (t_Q) whereas C_t is constant. Typical $tF_Q(t)$ plots for the Fe_3O_4 sample investigated in this study are show in Figure 4.

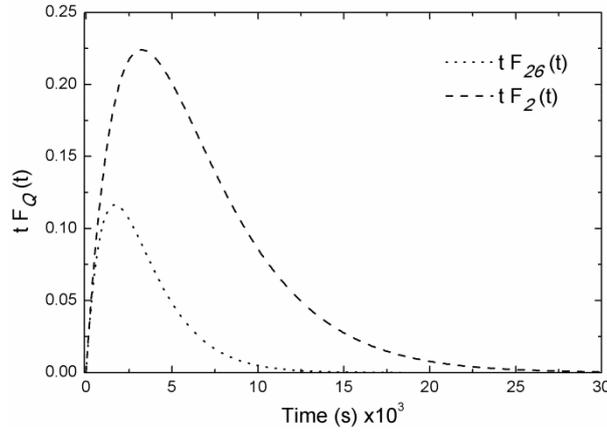


Figure 4. Typical $tF_Q(t)$ functions with dotted and dashed lines representing $Q = 26$ and $Q = 2$ units, respectively.

Notice from Eq. (5) through (9) that the time-dependence was included into the first-order Langevin's function. The time-dependence accounts for two main reasons. First, due to the increase of the magnetic particle concentration at the bottom of the sample holder as the time of the balance experiment evolves. Actually, suspended particles move towards the region of higher magnetic field intensity, leading to a progressive particle sedimentation process up to a final scenario of MF sample's phase separation. We argue that the biggest the net magnetic moment of the suspended unit the faster the particle volume fraction increases with time at the bottom of the sample holder. Secondly, the after effect needs to be taken into account and is associated to cluster reorganization and growth (equivalent to the moving walls for a bulk magnetic sample), taking place when the MF sample is submitted to magnetic fields [15]. The present approach allows us to assess important parameters of the MF sample while providing representative Q -values, the corresponding Y_Q coefficients and the typical time decay constant (t_Q) using a very simple experimental set up. Despite the importance of the internal cluster structure determination the present study is not addressed to assess this information. Actually, the task of mapping cluster structures in a MF sample under the action of an external magnetic field is extremely difficult. In this study we focused instead on the contribution of the clusters to the effective magnetic moment of the MF sample and their influence upon the sedimentation process under the action of an externally applied gradient of magnetic field. Note that the same approach has been successfully used to explain static magnetic birefringence and magnetization measurements recorded from MF samples [18, 19, 25, 20].

3.2 Static Magnetic Birefringence Model

The model used for fitting the static magnetic birefringence (SMB) data is well established. The birefringence (Δn) modeling considers the Q -cluster contribution [18], the rotational magnetic susceptibility for the Q -cluster, and the field (H) dependence of magnetic permeability. Then, the SMB signal is described by [19]:

$$\Delta n(H; \bar{D}, \sigma_D, \bar{H}, \sigma_H) = \Delta n_s \int [\sum_Q Y_Q L''(x'_Q)] D^3 P(D) dD \quad , \quad (10)$$

where Δn_s is the saturation birefringence, $L''(x'_Q) = \left[1 - \frac{3}{x'_Q} \coth(x'_Q) + \frac{3}{(x'_Q)^2} \right]$ is a modified second-order Langevin's function with [19]:

$$x'_Q = \begin{cases} \frac{M_p^s H \pi D^3}{\kappa_B T \cdot 6}, & \text{for } Q = 1. \\ \frac{M_p^{ef} H \pi D^3}{\kappa_B T \cdot 6}, & \text{for } Q \geq 2. \end{cases} \quad . \quad (11)$$

Improvements on the SMB model described by Eqs. (10) and (11) have been reported more recently [26, 27, 20, 28] and includes the magnetic permeability contribution via the effective cluster magnetization for SMB:

$$M_p^{ef} = M_p^s Q \left[1 + Q M_p^s \Phi(D) Y_Q \bar{N}_v \left[\frac{B_H}{H_Q^M} g_Q(H) G_Q(H) \right] \right] \quad , \quad (12)$$

where B_H is a constant, the term $g_Q(H) = \tanh(\pi D^3 Q M_p^s \Phi(D) Y_Q \bar{N}_v H / 6 k_B T)$ describes higher order particle-particle interaction within the cluster [17, 21, 22, 23], and $G_Q(H) = \exp[-\ln^2(H/H_Q^M)/2\sigma_Q^2]$ is a cluster anisotropy field distribution here taken as a log-normal distribution function characterized by the modal anisotropy field (H_Q^M), and anisotropy field polydispersity index (σ_Q).

4. Results and discussion

4.1 Apparent mass analysis

Before collecting the experimental data related to the MF sample sedimentation we performed the system's calibration using a standard CoFe_2O_4 nanopowder sample, gently compressed in a cylinder-shaped format matching the inner sample holder bottom. Calibration curve shown in the inset of Figure 5 reveals the excellent linearity achieved with the standard sample. The glass sample holder was loaded with 1 mL of the MF sample and the sedimentation experiment was set to run for about 4-6 days. Open symbols in Figures 5 and 6 represent the experimental data, i.e. the time evolution of the apparent mass change ($m_a - m_c t$) for the MF samples based on magnetite and maghemite nanoparticles, respectively. The experimental data (open symbols) shown in Figure 5 and 6 were curve-fitted using the model described by Eqs. 5 to 9. The solid line going through the experimental data (see Figure 5 and 6) represents the best curve fitting we found for the magnetite-based MF

sample, including isolated particles ($Q = 1$), dimers ($Q = 2$) and clusters ($Q = 26$) with particle content of $Y_1 = 48.3\%$, $Y_2 = 38.7\%$ and $Y_{26} = 13.0\%$, respectively. For the maghemite-based MF sample we found isolated particles ($Q = 1$), dimers ($Q = 2$), and clusters ($Q = 7$) with particle content of $Y_1 = 70.8\%$, $Y_2 = 10.1\%$ and $Y_7 = 19.1\%$, respectively. In addition to the solid line Figures 5 and 6 include separated contributions due to isolated particles (dash-dotted line), dimers (dashed line) and clusters (dotted line), revealing that clusters present the quickest response to the sedimentation process whereas isolated particles present the slowest one. As expected, dimers' response to the sedimentation process is in between these two ends, as can be visibly assessed by the time the response curves achieve flatness (see Figure 5 and 6). The fitted parameters and the associated errors were collected in Table 1.

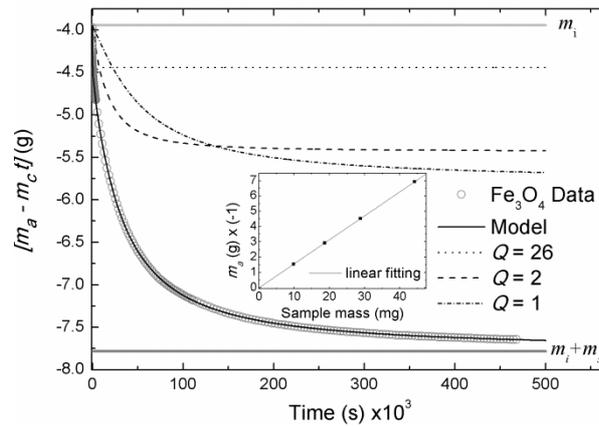


Figure 5. Open circles represent the experimental data for the magnetite-based MF sample. Solid line going through the experimental points represents the best fitting according to the model presented in section 3. Dotted, dashed and dash-dotted lines represent the fitted contributions due to $Q = 26$, $Q = 2$ and $Q = 1$, respectively. The horizontal gray solid lines represent initial (m_i) and final ($m_i + m_s$) masses. Calibration curve is shown in the inset.

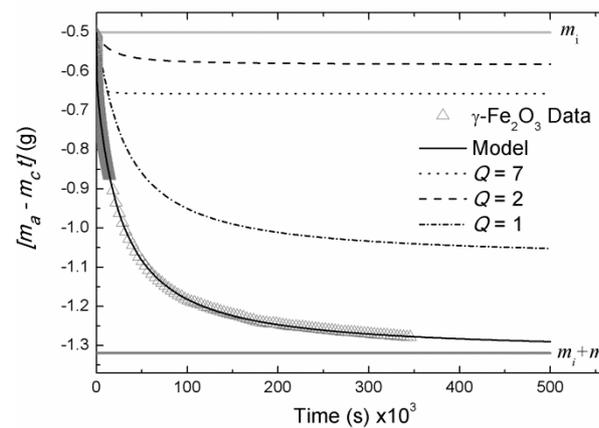


Figure 6. Open triangles represent the experimental data for the maghemite-based MF sample. Solid line going through the experimental points represents the best fitting according to the model presented in section 3. Dotted, dashed and dash-dotted lines represent the fitted contributions due to $Q = 7$, $Q = 2$ and $Q = 1$, respectively. The horizontal gray solid lines represent initial (m_i) and final ($m_i + m_s$) masses.

Table 1. Mass fitted parameters and corresponding errors.

Sample	Parameters	$m_i(\text{g})$	$m_s(\text{g})$	$m_c(\text{g/s})$	$Y_1(\%)$	$Y_2(\%)$	Q_A	$Y_A(\%)$	$t_2(\text{s})$	$t_7(\text{s})$	$t_{26}(\text{s})$
Magnetite-based MF	Values	3.940	3.600	-2.20×10^{-7}	48.3	38.7	26.4	13.0	3242	-	1684
	Errors	0.003	0.004	-7×10^{-9}	0.2	0.1	0.3	0.1	100	-	100
Maghemite-based MF	Values	0.500	0.714	-6.4×10^{-8}	70.8	10.1	7.1	19.1	857	262	-
	Errors	0.001	0.001	-2×10^{-9}	0.3	0.3	0.1	0.3	16	2	-

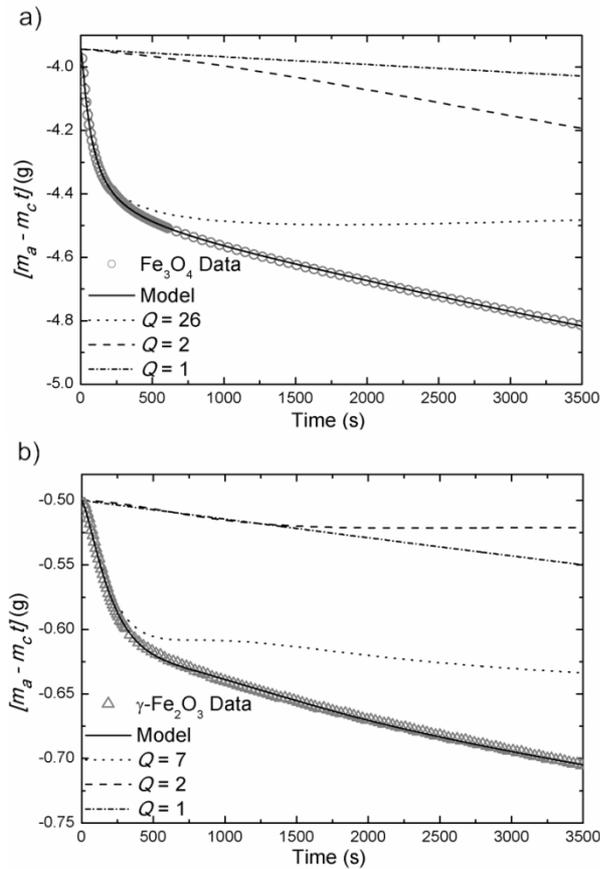


Figure 7. Time dependence of mass balance reading at very short time scale for (a) the magnetite-based MF sample and (b) for maghemite-based MF sample. Open circles and triangles represent the experimental data for the magnetite-based MF sample (a) and for maghemite-based MF sample (b), respectively. Solid lines in both panels represent the best fitting according to the model presented herein. Dashed and dash-dotted lines in both panels show contributions from $Q = 2$ and $Q = 1$ units, respectively. Dotted lines show contributions from $Q = 26$ in (a) and $Q = 7$ in (b).

The model proposed in the present study and the high-quality of the experimental data provided by the experimental set up herein introduced allowed us to explore the nanoparticle sedimentation process in more detail at its very beginning, i.e. at very short time regime compared to

the time required to reach the end scenario of phase separation. Figure 7(a) (Figure 7(b)) shows the experimental data for the magnetite-based MF sample (maghemite-based MF sample) collected in a time window two orders of magnitude lower (about 3.50×10^3 s) than the typical recorded experiment (about 4.75×10^5 s). Contributions from clusters (dotted line), dimers (dashed line) and isolated particles (dash-dotted line) are also emphasized in Figures 7(a) and 7(b), leading to the observation of a huge difference between small units (dimers and monomers) and clusters ($Q \gg 2$) in the transient time of the forced sedimentation process. Whereas clusters follow a systematic exponential-like behavior small units reveal an inflexion point, likely scaling with the transient time, i.e. the transition time between transient and steady-state sedimentation regimes. We claim that the transient regime is dominated by incoherent sedimentation whereas coherent sedimentation defines the steady-state regime. The model picture behind incoherent and coherent sedimentation is more likely due to the competition between the Brownian motion and the imposed gradient of magnetic field. At the very beginning small units (dimers and monomers) sense both (Brownian motion and magnetic force) whereas the magnetic force dominates completely clusters' sedimentation. It is quite natural to envisage that the average number of particles/cluster (Q) plus the fraction of particles in clusters (Y_Q) may determine the transient time, shortening it as the average number of particles/cluster and fraction of particles in clusters increase. Furthermore, the onset of a linear-like regime, meaning the solid straight line in the range from about 500 to 3,500 s in Figure 7, is due to the superposition of different regimes of mass sedimentation in course during the transient time. Actually, linear-like regimes have been observed in sedimentation of nanoparticles using optical experiments [29, 30], aiming to estimate the sedimentation time (t^s) via extrapolation of small time windows. However, in the time scale of its progress we found the sedimentation process extremely non-linear (see data on Figure 5) and therefore any attempt to estimate t^s using a linear approach or extrapolation of linear regime in limited time windows may lead to huge deviation and thus poor t^s estimation. Though the model proposed in this study is highly non-linear it incorporates the linear regime at very short times, as the modified first-order Langevin function can be approximated to its argument: $L'(x_Q) \approx x_Q$ for $t \ll t^s$. Also, the model incorporates a linear regime at larger times, when the low intrinsic coercive field particle term in Eq. (5), $m_c t$, governs the mass change. Therefore, we used the extrapolation of the non-linear behavior within the model proposed in the present study to estimate t^s instead.

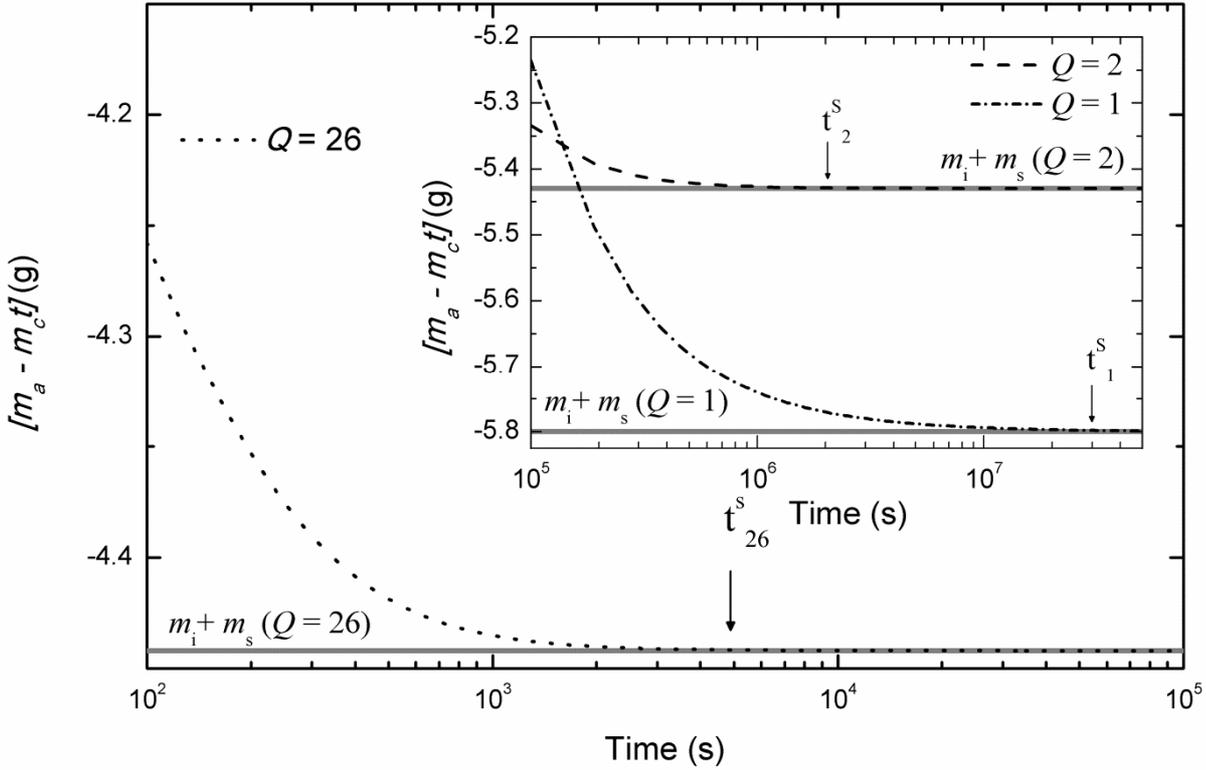


Figure 8. Determination of sedimentation time via extrapolation approach for the magnetite-based MF sample. Dotted line represents $Q = 26$ contribution to the total mass. In the inset dashed and dash-dotted lines represent $Q = 2$ and $Q = 1$ contributions to the total mass, respectively. Vertical arrows indicate sedimentation times.

As mentioned above, the proposed model allows us to extrapolate the fitting of the experimental data in order to estimate the sedimentation time (t_Q^s) of a particular unit in suspension, meaning the time required for precipitation of almost all units (Q -clusters, dimers, and monomers), as indicated by the vertical arrow in Figure 8. Notice the higher t_Q^s values obtained for monomers and dimers in the inset of Figure 8. Estimation of the sedimentation times for the magnetite-based MF sample investigated here were $t_1^s \cong 350$ days, $t_2^s \cong 23$ days and $t_{26}^s \cong 80$ min for monomers, dimers and clusters, respectively. Likewise, sedimentation times were also estimated for the maghemite-based MF sample (curves not shown). We found that this approach of estimating the sedimentation time under forced condition would be very much appropriated to evolve as a protocol for standardization of magnetic fluid samples in the near future.

4.2 Static magnetic birefringence analysis and comparison with the apparent mass data

In order to support the evaluation of the balance experiment, including the analysis reported herein, we also included in the present report static magnetic birefringence (SMB) measurements recorded from the same samples, namely the magnetite-based and the maghemite-based MF samples. Parameters obtained from both experiments will be compared and discussed below. SMB measurements are standard in MF characterization [31, 18, 19] and were carried out using a homemade system consisting of a chopped laser beam (632 nm wavelength) crossing perpendicularly the optically-transparent sample holder (1 mm thick optical path) before illuminating the photodetector. The sample cell includes a double goniometer-like device that allows full angular rotation of polarizer and analyzer. The transmitted light intensity (I) is then recorded as a function of the applied external field up to 4 kOe.

Analyses of the birefringence data were performed using Eq. (10). Open symbols in Figure 9 represent the square root of the transmitted light intensity ($I^{1/2}$) recorded using the magnetite-based MF sample. SMB data recorded from the maghemite-based MF sample is shown in the inset of Figure 9. The solid lines in Figure 9 represent the best fit of the SMB data using Eq. (10) and include separated contributions due to isolated particles (dash-dotted lines), dimers (dashed lines) and clusters (dotted lines). Table 2 collects the fitting parameters obtained from the SMB measurements. Experimental data (open symbols) presented in Figure 9 (main plot and inset) show two different SMB curves, peak-like behavior (magnetite-based MF sample) and saturation-like behavior (maghemite-based MF sample). The saturation-like behavior is typical of more diluted MF samples, for which the square root of the transmitted light intensity (I) scales with the birefringence signal (Δn), namely $\Delta n \propto I^{1/2}$. Differently, for concentrated MF samples the square root of the transmitted light intensity (I) scales with the sine of the birefringence signal (Δn), namely $\sin(\Delta n) \propto I^{1/2}$ [27, 32].

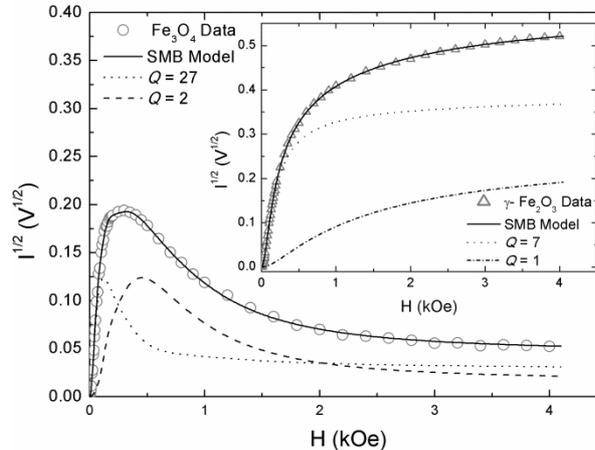


Figure 9. SMB signal of the magnetite-based MF sample. Open symbols are experimental data whereas solid lines represent the best fitting according to the model described by Eq. (10). The dashed line (dotted line) represents the dimer (cluster $Q=27$) contribution to the net birefringence signal. The inset represents the SMB signal of the maghemite-based MF sample with contributions to the net birefringence signal ascribed to isolate particles (dash-dotted line) and clusters ($Q=7$), the latter indicated by the dotted line.

Table 2. SMB fitted parameters and corresponding errors.

Sample	Parameters	$Y_1(\%)$	$Y_2(\%)$	Q_A	$Y_A(\%)$	H_2^M (Oe)	σ_2	H_7^M (Oe)	σ_7	H_{27}^M (Oe)	σ_{27}
Magnetite-based MF	Values	-	54	27.5	46	146	0.30	-	-	628	0.5
	Errors	-	2	0.5	2	9	0.01	-	-	50	0.1
Maghemite-based MF	Values	60	-	6.8	40	-	-	413	0.5	-	-
	Errors	3	-	0.2	3	-	-	20	0.1	-	-

Though recorded from different experimental techniques data collected in Tables 1 and 2 show very interesting correlation. It is worthy to note at this point that the typical running time of the two experiments is quite different; whereas the SMB measurement takes about 40 minutes to complete the balance experiment runs for more than 4 days. Nevertheless, as far as the average number of particles/cluster (Q_A) is concerned, the agreement between the two experimental techniques and for the two MF samples investigated (26.4 versus 27.5 and 7.1 versus 6.8) is excellent. However, as far as the cluster fraction (Y_A) is concerned, the numbers obtained from the two experimental techniques are quite different (13.0% versus 46% and 19.1% versus 40%). The huge discrepancy in cluster content, we claim, is not only due to the differences between the two experimental techniques but also due to the huge difference in the running time of the experiments.

5. Conclusion

The new apparatus and the data analysis introduced in the present study provided detailed information about magnetic field gradient-driven sedimentation of magnetic units suspended within magnetic fluid (MF) samples. The high-quality of the data and the approach used in their analysis allowed us to assess important morphological characteristics of MF samples, such as the structure of the magnetic units (isolated particles and cluster) biased by the applied magnetic field gradient and their corresponding sedimentation times. We found the magnetic units' sedimentation process occurring in a highly non-linear regime, with typical sedimentation times increasing super-linearly with the number of nanosized particles included within clusters. The present approach and the analysis herein included is very much promising while supporting evaluation of the life-time of MF samples incorporated within many devices whose function is based on the application of magnetic field gradients and may represent a step forward for future MF characterization. For the two magnetic fluid samples investigated we found the average number of particles/cluster obtained from the balance experiment in excellent agreement with the values obtained from the static magnetic birefringence.

Acknowledgments

We are thankful to Kely Lopes and her advisor Dr. Patrícia P.P. Sartoratto for providing the maghemite-based magnetic fluid sample used in the present study. This work was partially supported by the Brazilian agency MCT/CNPq.

References

- [1] K. Raj and A. F. Chorney, "Ferrofluid technology - An overview," *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, vol. 5(6), p. 372, 1998.
- [2] V. Segal, A. Rabinovich, D. Natrass, K. Raj and A. Nunes, "Experimental study of magnetic colloidal Fluids behavior in power transformers," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215, p. 513, 2000.
- [3] K. Raj, B. Moskowitz and S. Tsuda, "New commercial trends of nanostructured ferrofluids," *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, vol. 11, p. 241, 2004.
- [4] R. E. Rosensweig, Y. Hirota, S. Tusda and K. Raj, "Study of audio speakers containing ferrofluid," *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, vol. 20, p. 204147, 2008.
- [5] W. Ochonski, "Application of shape memory materials in fluid sealing technology," *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 62, p. 99, 2010.
- [6] E. S. Leite, A. C. Oliveira, V. K. Garg, P. P. C. Sartoratto, W. R. Viali and P. C. Morais, "Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers," *Hyperfine Interact*, vol. 195, p. 99, 2010.
- [7] P. C. Morais, A. S. Silva, E. S. Leite, V. K. Garg, A. C. Oliveira, W. R. Viali and P. P. C. Sartoratto, "Tailoring Magnetic Nanoparticle for Transformers Application," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, p. 1251, 2010.
- [8] W. R. Viali, G. B. Alcantara, P. P. C. Sartoratto, M. A. G. Soler, E. Mosiniewicz-Szablewska, B. Andrzejewski and P. C. Morais, "Investigation of the Molecular Surface Coating on the Stability of Insulating Magnetic Oils," *J. Phys. Chem.*, vol. 114, p. 179, 2010.
- [9] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli and M. Mahmoudi, "Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 166, p. 8, 2011.
- [10] R. S. Davis, "New method to measure magnetic susceptibility," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 4, p. 141, 1993.
- [11] R. Eötvös, "Untersuchungen über ravitation und Erdmagnetismus," *Ann. Phys*, vol. 59, p. 354, 1896.

- [12] A. O. Rankine, "A simple method of demonstrating the paramagnetism and diamagnetism of substances in magnetic fields of low intensity," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 46, p. 391, 1934.
- [13] D. Gunther and N. Buske, "DE Patents 4325386 and 4327826," 1993.
- [14] M. Beleggia, D. Vokoun and M. De Graef, "Forces Between a Permanent Magnet and a Soft Magnetic Plate," *IEEE Magbetics Letters*, vol. 3, p. 0500204, 2012.
- [15] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [16] J. J. Becker, "Magnetic method for the measurement of precipitate particle sizes in a Cu-Co alloys," *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Petrol. Eng.*, vol. 89, p. 59, 1957.
- [17] S. Shtrikman and Wohlfarth, "The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses," *Physics Letters*, vol. 85A, p. 467, 1981.
- [18] M. Xu and P. J. Ridler, "Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 326, 1997.
- [19] K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais and A. R. Pereira, "The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, p. 3362, 2001.
- [20] F. M. L. Oliveira, A. P. Canizares, L. C. Figueiredo, K. Skeff Neto and P. C. Morais, "Aging investigation of biocompatible magnetic fluids modulated by sample," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 033906, 2009.
- [21] R. W. Chantrell and E. P. Wohlfarth, "Dynamic and static properties of interacting fine ferromagnetic particles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 40, p. 1, 1983.
- [22] J. L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani, "A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 21, pp. 2015-2034, 1988.
- [23] J. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, "On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 202, p. 251, 1999.
- [24] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, New York: Oxford University Press, 1997, pp. 550-564.
- [25] A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, L. P. Silva, R. B. Azevedo e P. C. Morais, "Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n. (891-895), 2001.
- [26] P. P. Gravina, "MS thesis," Universidade de Brasília, 2005.

- [27] P. P. Gravina, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, R. B. Azevedo e P. C. Morais, "Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time-dependent birefringence measurements," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 289, pp. 448-451, 2005.
- [28] L. C. Figueiredo, "PhD thesis," 2009.
- [29] L. E. Helseth e T. Skodvin, "Optical monitoring of low-field magnetophoretic separation of particles," *Measurement Science and Technology*, vol. 20, n. (095202), 2009.
- [30] I. Medvedeva, M. Uimin, A. Yermakov, A. Mysik, I. Byzov, T. Nabokova e e. al, "Sedimentation of Fe₃O₄ nanosized magnetic particles in water solution enhanced in a gradient magnetic field," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, n. (740), 2012.
- [31] P. C. Scholten, "The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 16, p. 221, 1980.
- [32] J. C. Bacri and R. Persynski, "Magnetic Fluids and Applications Handbook , Berkovski B. (editor in chief)," Paris, Begell house, inc, 1996, p. ~130.
- [33] L. E. Helseth and T. Skodvin, "Optical monitoring of low-field magnetophoretic separation of particles," *Measurement Science and Technology*, vol. 20, no. (095202), 2009.



Time-modulation of surface functionalization in biocompatible magnetic fluids

P.C. Morais*, A.P. Canizares, F.M.L. Oliveira, A.C. Oliveira

Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília, DF 70910-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2008

Received in revised form 21 October 2009

Accepted 22 October 2009

Available online 31 October 2009

Keywords:

Magnetic fluid

Nanostructures

Chemical synthesis

Photoacoustic

Light absorption

ABSTRACT

Photoacoustic spectroscopy (300–1000 nm wavelength range) was used to investigate the aging of dimer-captosuccinic acid-coated maghemite nanoparticles suspended as biocompatible magnetic fluids. The three samples investigated presented increasing surface-grafting coefficient and were water-diluted at day-0. The time evolution (from day-0 to day-40) of the areas under band-L and band-S photoacoustic features was used to draw conclusions on the changes on the relative populations of carboxyl (N_L) and hydroxyl (N_S) groups adsorbed onto the nanoparticle surface. We found the time-dependence of the relative populations of molecular species (N_L/N_S) peaking at band-L and band-S following a sigmoid-like curve with characteristic times of 2.7, 3.7 and 4.1 days for samples presenting increasing molecular surface-grafting coefficient (N).

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the key aspects related to biocompatible magnetic fluid (MF) samples, with important consequences to both fundamental and applied research, is the desorption of molecules out from the surface of the nanoparticle suspended in the carrier fluid. The surface molecular species are used not only to provide colloidal stability but specially to functionalize the colloidal magnetic particles, aiming particular biological and medical applications. However, desorption is a typical colloidal aging process which is closely related to nanoparticle clusterization, the latter tightening single nanoparticle units together in more complex agglomerates [1]. Cluster formation in MF samples, induced either by the application of an external magnetic field [2], reducing the MF sample temperature [3], increasing the MF nanoparticle concentration [4] or by changing the characteristics of the nanoparticle surface molecular layer [5–9], has been investigated to some extent though little effort has been devoted to understand the molecular surface-desorption process that may leads to nanoparticle clusterization. The influence of the surface grafting on the MF properties has been investigated using for instance static magnetic measurements [5], magnetic resonance [6], optical transmission experiments [7], static magnetic birefringence [8], and photoacoustic spectroscopy [9]. Photoacoustic spectroscopy (PAS) has been recently introduced as a promising MF characterization technique [10], for it provides important information regarding the nanoparticle core charac-

teristics [11] as well as information related to molecular species adsorbed on the nanoparticle shell [9]. As reported in the literature [10] while the photoacoustic features related to the hydroxyl group adsorbed onto the surface of transition metal-oxide nanoparticles appears at shorter wavelengths (band-S) other adsorbed functional groups (such as carboxyl, carbonyl, and amino) reveal photoacoustic features at longer wavelengths (band-L). Therefore, as far as the time evolution of the molecular surface-grafting process is concerned PAS potentially provides a direct way to track changes on MF samples by looking at the relative intensities of band-L and band-S within the same photoacoustic spectrum. In the present study we report on the aging investigation of biocompatible magnetic fluid samples containing maghemite nanoparticle surface-coated with dimercaptosuccinic acid (DMSA) and suspended in physiological solution. Biocompatible magnetic fluid (BMF) samples with very similar maghemite core-size but presenting different DMSA grafting coefficients were used as the stock samples. Stock samples of magnetic fluids were then aqueous-diluted at day-0 while the photoacoustic spectra were recorded as a function of time in order to draw conclusions regarding changes on the molecular surface grafting.

2. Experimental

The MF stock samples were prepared and stabilized in 0.9% sodium chloride aqueous solution at pH 7, following the route already described in the literature [12]. Samples were labeled DMSA1, DMSA2 and DMSA3 with average core-diameters (size dispersion) of 7.9 nm (0.17), 7.2 nm (0.28) and 6.7 nm (0.17), respectively. The particle size (core diameter) histograms obtained from the transmission electron micrographs were curve-fitted using the log-normal distribution function [13]. Stock samples DMSA1, DMSA2 and DMSA3 were characterized in terms of the nanoparticle concentration as follow: 1.0×10^{16} , 1.7×10^{16} and 1.7×10^{16} particle/mL, respectively. Samples prepared for the PAS investigation

* Corresponding author. Tel.: +55 61 3273 6655; fax: +55 61 3272 3151.

E-mail addresses: pcmor@unb.br, moraispc@aol.com (P.C. Morais).

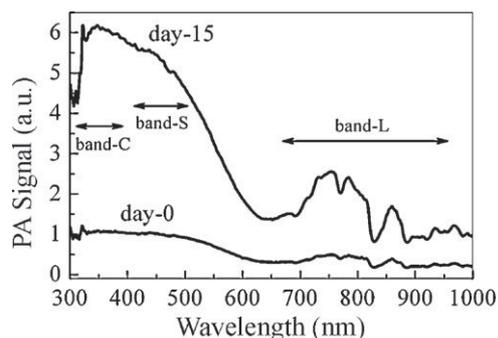


Fig. 1. Typical photoacoustic (PA) spectra of sample DMSA1 at day-0 and day-15.

were obtained by diluting the stock BMF samples using pure water as solvent. The dilution procedure was accomplished by adding three volumes of pure water in one volume of the stock sample. Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy was used to quantify the relative DMSA surface grafting in both BMF stock samples, as described in the literature [12]. From the ATR-FTIR data we found sample DMSA1 presenting the lowest surface-grafting coefficient whereas sample DMSA3 presented the highest surface-grafting coefficient. Among all three BMF samples investigated sample DMSA2 presented intermediate surface-grafting coefficient. After dilution the three BMF samples were used for recording the PAS data at day-0, day-2, day-5, day-8, day-15, day-20, day-30, and day-40. The photoacoustic (PA) spectra were recorded for all three aqueous-diluted BMF samples prepared as a thin film on top of a polished quartz substrate. The samples were enclosed in a sealed, high-performance, PA cell at atmospheric pressure, coupled to a sensitive microphone. The light from a 150 W Xe lamp was dispersed by a 0.22 m double monochromator (Spex model 1680) and used as the variable wavelength light source. The light was chopped at a frequency of a few hertz to improve the signal-to-noise ratio. All the PA spectra were normalized to the spectra of a highly absorbing (black) film.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows typical PA spectra of sample DMSA1 recorded at day-0 and day-15. The usual region of band-C, -S and -L are also indicated in Fig. 1. Band-C has been related to the absorption of the incident light by the core nanoparticle [11]. We emphasize that the PA signal scales with the optical absorption coefficient and, under low optical excitation intensities, the PA signal scales linearly with the optical absorption coefficient. The optical absorption edge of most bulk ferrite-based crystals falls within the range of 300–400 nm. Band-S is related to the metal-polyoxy-hydroxy surface layer built up at the co-precipitated ferrite-based nanoparticle surface, which is particularly enriched by hydroxyl groups [10]. The strong peak around 470 nm, observed in all ionic magnetic fluid samples investigated to date, indicates the expected high surface hydroxyl grafting coefficient. Note that the PA band around 470 nm is typical of the crystal field band of transition metal ions in a distorted octahedral environment [9]. Finally it is claimed that band-L is related to the characteristics of the nanoparticle stabilizing molecular coating layer, thus allowing characterization of a particular BMF sample.

In order to analyze the time evolution of the relative population of carboxyl-to-hydroxyl groups, both directly adsorbed onto the nanoparticle surface, the areas under band-L (A_{uL}) and -S (A_{uS}) were investigated as a function of time. Fig. 2 shows the time-dependence of the A_{uL}/A_{uS} ratio. The area under the corresponding spectrum band scales with the surface-grafting coefficient (N) of the adsorbed groups, namely carboxyl (N_L) and hydroxyl (N_S) groups while $A_{uL}/A_{uS} = N_L/N_S$. All data in Fig. 2 were normalized to 0.5 for day-0 in order to provide better comparison among different samples. Note in all three cases (see Fig. 2) the general tendency for saturation at longer times, though sample DMSA1 follows a quite different profile in comparison to samples DMSA2 and DMSA3, whose behavior is very much close together. In addition, note that all the data shown in Fig. 2 follow a sigmoid-like

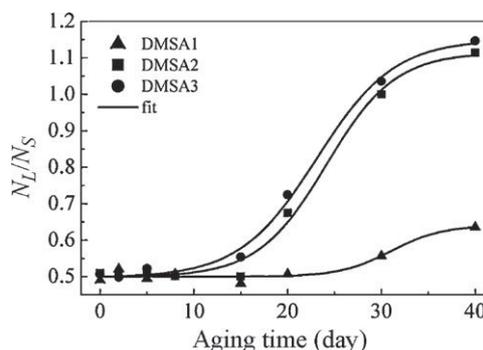


Fig. 2. N_L/N_S versus aging time. Symbols are the experimental values whereas solid lines are the best curve-fitting using Eq. (2).

function, characterized by different parameters. One can easily derive a sigmoid-like function describing the aging process shown in Fig. 2 using a very simple model, as follows. Firstly, as already described in the literature, the surface of co-precipitated (alkaline medium) nanoparticles is fully coated with hydroxyl groups. Secondly, the surface-coating of the maghemite nanoparticle with DMSA is accomplished because, under favorable chemical conditions, the carboxyl group shifts the surface-adsorbed hydroxyl group to some extent. Therefore, the BMF samples under investigation in this study contain maghemite nanoparticle surface-coated with hydroxyl and carboxyl groups, the steady-state relative population of them established by the conditions under which the coating process took place. Third, as far as the steady-state relative population of the surface molecular species is concerned water-dilution of the as-produced BMF samples take the sample out from the equilibrium. The driving force restoring the system to another equilibrium position is the gradient of the osmotic pressure between the bulk solution (π_B) and the nanoparticle surface at the two distinct linking sites (π_L , π_S). Here we have two different molecular species (hydroxyl and carboxyl) in two different compartments (nanoparticle surface plus bulk solution). Note that the DMSA molecule normally has the first carboxyl group adsorbed onto the nanoparticle surface while the second one is facing the bulk solution.

The model picture assumes the rate (dN_S/dt) scaling with $\{(\pi_L - \pi_B) - (\pi_S - \pi_B)\}$. In other words, the differential equation describing the rate for reaching the steady-state condition is:

$$\frac{dN_S}{dt} = -\frac{N_S - N_L}{\tau}, \quad (1)$$

where τ is the characteristic time for approaching the steady-state condition. Solution of Eq. (1) gives:

$$\frac{N_L}{N_S} = B + (T - B) \left\{ 1 + \exp \left[\frac{t_0 - t}{\tau} \right] \right\}^{-1}, \quad (2)$$

where B (bottom) and T (top) describe the range of the N_L/N_S data and t_0 is the time at which the ratio N_L/N_S is halfway between bottom and top. The solid lines in Fig. 2 represent the best curve-fitting of the data ($A_{uL}/A_{uS} = N_L/N_S$) using Eq. (2), thus providing the characteristic time of $\tau = 2.7$, 3.7 and 4.1 days for samples DMSA1, DMSA2 and DMSA3, respectively. This finding indicates that (for all samples investigated here) the relative number of carboxyl groups (N_L/N_S) tight to the nanoparticle's core increases after the dilution procedure. Further, the higher the initial surface-grafting coefficient the higher the typical time (τ) for approaching the steady-state condition.

4. Conclusion

In summary, photoacoustic spectroscopy was used in this study to follow and evaluate the aging of dimercaptosuccinic acid-coated maghemite nanoparticle suspended as biocompatible magnetic fluid samples. Photoacoustic spectra of water-diluted samples were recorded as a function of time, thus providing information for the time evolution of the relative population of molecular species (carboxyl versus hydroxyl) adsorbed onto the nanoparticle surface. We found the area under the photoacoustic band-L (band-S), which scales with the number of adsorbed carboxyl (hydroxyl) species, the appropriated variable to investigate the samples aging. A simple model picture, based on the gradient of osmotic pressure, is proposed in the present study to fit the experimental data in order to provide the characteristic time constant for the aging process.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies MCT/CNPq and FINATEC.

References

- [1] M. Klokkenburg, B.H. Ern , J.D. Meeldijk, A. Wiedenmann, A.V. Petukhov, R.P.A. Dullens, A.P. Philipse, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 185702.
- [2] S.Y. Yang, Y.H. Chao, H.E. Horng, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 093907.
- [3] P.C. Morais, G.R.R. Gonçalves, A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 84–88.
- [4] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, V. Cabuil, *Langmuir* 16 (2000) 5617–5625.
- [5] V. Socoliuc, D. Bica, L. Vekas, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 141–147.
- [6] P.C. Fannin, C.N. Marin, V. Socoliuc, G.M. Istr tuc , *J. Magn. Magn. Mater.* 284 (2004) 104–112.
- [7] P.P. Gravina, A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, R.B. Azevedo, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 448–452.
- [8] F.M.L. Oliveira, S.R. Avelino, M.T.A. Elói, P.P. Gravina, K. Skeff Neto, E.C.D. Lima, P.C. Morais, *J. Non-Crystal. Solids* 352 (2006) 3689–3691.
- [9] S.R. Avelino, F.M.L. Oliveira, A.C. Oliveira, P.C. Morais, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3692–3696.
- [10] P.C. Morais, A.C. Oliveira, A.L. Tronconi, C. Gansau, T. Goetze, N. Buske, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 2654–2656.
- [11] P.C. Morais, A.L. Tronconi, A.C. Oliveira, R.L. Santos, E.C.D. Lima, *J. Phys. IV* 125 (2005) 505–508.
- [12] P.C. Morais, R.L. Santos, A.C.M. Pimenta, R.B. Azevedo, E.C.D. Lima, *Thin Solid Films* 515 (2006) 266–270.
- [13] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, G. Noyel, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 168–174.

Aging investigation of biocompatible magnetic fluids modulated by sample dilution

F. M. L. Oliveira, A. P. Canizares, L. C. Figueiredo, K. Skeff Neto, and P. C. Morais^{a)}
Instituto de Física, Universidade de Brasília, Física Aplicada, Brasília DF 70910-900, Brazil

(Received 9 September 2008; accepted 18 December 2008; published online 9 February 2009)

In this study static magnetic birefringence (SMB) was used to investigate the effects of aging of two biocompatible magnetic fluid (BMF) samples after dilution with pure water. The two BMF samples are based on dimercaptosuccinic-coated maghemite nanoparticles, with very similar average core diameters (7.2 and 7.9 nm) but presenting different dimercaptosuccinic acid surface grafting coefficients. Stock samples were submitted to different degrees of dilution and left to age on shelf before recording the SMB signal. Changes in the diluted and aged samples were evaluated via the average Q -cluster size value ($\langle Q \rangle$) and Q -cluster size-dispersion value (σ_Q) related to a log-normal distribution function $P(Q)$. The $\langle Q \rangle$ and σ_Q values were obtained from the analysis of the SMB signal. We found strong evidences that the higher the dilution and the higher the surface grafting coefficient the lower both the $\langle Q \rangle$ and σ_Q values. © 2009 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.3075586]

A key issue related to magnetic fluids (MF) with important consequences to both fundamentals and applications, the latter running from industrial to medical ones, is the clusterization process which tighten single nanoparticle units together in a more complex agglomerate, herein referred as Q -cluster.¹ Cluster formation in MF samples can be induced, for instance, by applying an external magnetic field,² by either reducing the sample's temperature³ or increasing nanoparticle's concentration,⁴ or then by changing the characteristics of the nanoparticle's surface molecular layer⁵⁻⁸ that ultimately plays a central role in stabilizing the magnetic colloid. The influence of the surface grafting on the MF properties has been investigated using, for instance, static magnetic measurements,⁵ magnetic resonance,⁶ optical transmission experiments,⁷ photoacoustic spectroscopy,⁸ and static magnetic birefringence (SMB).⁹

SMB has long been used as a nondestructive basic MF characterization technique, for it provides important, though indirect, information regarding the clusterization process in MFs.⁹⁻¹² As indicated in the literature it has been possible to infer the average size and size dispersion of the built-in Q -cluster within MF samples by analyzing the SMB data.^{9,10} Therefore, as far as the time evolution of the clusterization process is concerned SMB measurements provide an indirect though robust way to probe the aging of MFs by looking at the field dependence of the sample's birefringence signal. In the present study we report on the use of SMB in the investigation of the aging of biocompatible MF (BMF) samples containing maghemite nanoparticle surface coated with dimercaptosuccinic acid (DMSA) and suspended in physiological solution. The samples' aging is here presented as changes in the average Q -cluster size value ($\langle Q \rangle$) and Q -cluster size-dispersion value (σ_Q) related to a log-normal distribution function $P(Q)$. Two BMF samples with very

similar maghemite core size but presenting different DMSA grafting coefficients were used as the stock samples. The highest nominal DMSA grafting coefficient was fixed for $G < 3\%$, where G represents the DMSA molar concentration ($[DMSA]$) to iron molar concentration ($[Fe]$) ratio.

The stock samples were prepared and stabilized in 0.9% sodium chloride aqueous solution at pH7, following the routine already described in the literature.¹³ According to this chemical protocol the DMSA molecule is expected to coordinate iron ion sites using the carboxylate groups instead of thiol groups, leaving the protonated thiol groups facing the bulk solvent.¹⁴ Eventually, under specific chemical conditions disulfide cross linkages ($-S-S-$) among neighboring DMSA molecules at the same nanoparticle surface may take place.¹⁵ In the stock samples we used in this study, however, chances of finding disulfide links ($-S-S-$), linking together DMSA-functionalized neighboring nanoparticles is minimal. First, it is because the pH range of the samples that were manipulated rules out the deprotonation of the thiol groups. Second, it is because the G ratio for both samples is considerably low, thus minimizing the onset of thiol bridges. Third, right after production the stock samples were centrifuged to remove out any eventual flocculation phase. Samples were labeled DMSA1 and DMSA2, with average core diameters (diameter dispersion) of 7.9 (0.18) and 7.2 nm (0.27), respectively. The particle size (core diameter) histograms obtained from the transmission electron micrographs were curve fitted using the log-normal distribution function.¹⁶ Stock samples DMSA1 and DMSA2 contained 1.0×10^{16} and 1.7×10^{16} particle/ml, respectively. Samples prepared for the SMB measurements were obtained by diluting the stock samples using milli- Q water as solvent. The stock samples were diluted to produce samples labeled as 1:2, 1:4, and 1:6. For instance, sample 1:6 was produced by adding five volumes of water in one volume of stock MF sample. Dilution of the pH7 stock samples with pure water is an extreme protocol compared to dilution using the 0.9% sodium chloride solu-

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: +55-61-3273-6655. FAX: +55-61-3272-3151. Electronic mail: pcmor@unb.br.

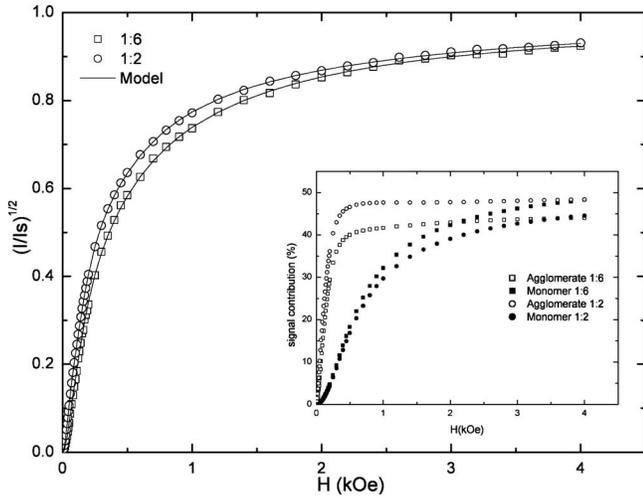


FIG. 1. Day 0 normalized SMB signal of sample DMSA1 after different dilutions (1:2 and 1:6). Symbols are experimental values, whereas solid lines are the curve fittings using Eqs. (1), (2a), and (2b). The inset shows the obtained contributions of monomers and agglomerates.

tion. Actually, DMSA-coated maghemite in the stock samples is expected to hold negative surface charge density.¹⁷ Dilution with pure water will enhance the colloidal stability in this case as the ionic strength of the bulk solvent will reduce, thus enhancing the electrostatic repulsion among the suspended nanoparticles. This strategy was intentionally meant to probe the sensitivity of the SMB technique in the investigation of the colloidal clustering process. Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy was used to quantify the relative DMSA surface grafting in both BMF samples, as described in the literature.¹³ From the ATR-FTIR data we found sample DMSA1 presenting the lower surface grafting coefficient compared to sample DMSA2. Sample DMSA1 was diluted to produce three samples (1:2, 1:4, and 1:6), whereas sample DMSA2 was diluted to produce one sample (1:4).

The SMB measurements were carried out using a homemade system consisting of a chopped laser beam (632 nm) crossing perpendicularly the sample cell (1 mm thick optical path) before illuminating the photodetector. The sample cell embodies a double goniometerlike device that allows full angular rotation of polarizer and analyzer. The transmitted light intensity (I) is then recorded as a function of the applied external field in the range of 0–4 kOe. Note that in conventional SMB experiment the light intensity (I) scales with the birefringence signal (Δn) according to $\Delta n \approx I^{1/2}$.¹⁸

Open symbols in Fig. 1 represent the normalized SMB data of sample DMSA1 at dilutions 1:2 (circles) and 1:6 (squares) at day 0. Symbols regarding sample DMSA1 at 1:4 dilution were not included in Fig. 1 once they fall just in between symbols of samples 1:2 and 1:6. Solid and open symbols in the inset of Fig. 1 represent the contributions of monomers (isolated nanoparticles) and agglomerates (Q -cluster) to the net birefringence signal (Δn), respectively. As will be discussed below the model used to fit the experimental data (see solid lines in Fig. 1) is a recent extension of the model proposed by Neto *et al.*,¹¹ in which the field dependence of the magnetic susceptibility associated to differ-

ent Q -mers (dimer, trimer, tetramer, etc.) is taken into account. Within this new approach Gravina¹⁹ described the effect of the MF sample texture (Q -cluster) via a continuous distribution function. Instead of a discrete contribution (summation) of Q -mers (dimer, trimer, tetramer, etc.) weighted by their own frequencies as described in Ref. 11, Gravina¹⁹ introduced the log-normal distribution function $P(Q)$ describing the frequency versus size (Q) of the Q -cluster structure. $P(Q)$ is characterized by its own average Q -cluster size value ($\langle Q \rangle$) and average Q -cluster size-dispersion value (σ_Q). Following this new approach the field dependence of the normalized SMB signal ($\Delta n / \Delta n_s$) is written as

$$\begin{aligned} (\Delta n / \Delta n_s)(H) = & \int C_1 \Delta n_1(H, D) D^3 P(D) dD \\ & \oplus \int \int C_2 \Delta n_Q(H, D, Q) D^3 P(D) \\ & \times P(Q) dD dQ, \end{aligned} \quad (1)$$

with

$$\Delta n_1(H, D) = [1 - (3/\xi_1) \coth \xi_1 + (3/\xi_1^2)] \quad (2a)$$

and

$$\Delta n_Q(H, D, Q) = [1 - (3/\xi_Q) \coth \xi_Q + (3/\xi_Q^2)], \quad (2b)$$

where $\xi_1 = (\pi/6) M_s D^3 H / kT$ and $\xi_Q = (\pi/6) (2QK_Q / M_s) [1 + \beta P(H)] D^3 H / kT$ for $Q > 1$. M_s , K_Q , D , Q , and β are the saturation magnetization, Q -cluster effective rotational anisotropy, nanoparticle diameter, cluster size, and a constant, respectively. The argument of Eq. (2b) was developed assuming the volume of the Q -cluster (V_Q) equals $V_Q = QV$, where V is the nanoparticle volume, $(\pi/6) D^3$. In addition, the field dependence of the Q -cluster rotational susceptibility is described by $\chi_Q^r = [1 + \beta P(H)]$, as previously discussed.¹¹ Then, from the Q -cluster rotational susceptibility, $\chi_Q^r = M_Q / H_A^Q$, the Q -cluster saturation magnetization is given by $M_Q = \chi_Q^r H_A^Q = (2K_Q / M_s) [1 + \beta P(H)]$. Therefore, the Q -cluster effective magnetic moment is described by $M_Q V_Q = (\pi/6) \times (2QK_Q / M_s) [1 + \beta P(H)] D^3$. The first integral in Eq. (1) is carried out over the particle diameter distribution $P(D)$ only whereas the second integral in Eq. (1) is carried out over both the particle diameter distribution $P(D)$ and the Q -cluster distribution $P(Q)$, constrained by $C_1 + C_2 = 1$. The curve fitting of the data displayed in Fig. 1 (day 0) indicates that the higher the dilution the lower the average Q -cluster size value ($\langle Q \rangle$) and Q -cluster size-dispersion value (σ_Q). From the fitting procedure we found $\langle Q \rangle$ (σ_Q) equals 4.3 (0.45) and 4.0 (0.32) for dilution 1:2 and 1:6, respectively (see data in Fig. 1).

Open symbols in Fig. 2 represent the normalized SMB data of sample DMSA1 (dilution 1:4) recorded at day 0 (squares) and at day 5 (circles). Symbols regarding day 2 were not included in Fig. 2 once they fall just in between the symbols of day 0 and day 5. Solid and open symbols in the inset of Fig. 2 represent the contributions of monomers (isolated nanoparticles) and Q -clusters to the net birefringence signal (Δn), respectively. Figure 3 and its inset show the same aging experiment and the corresponding analysis for

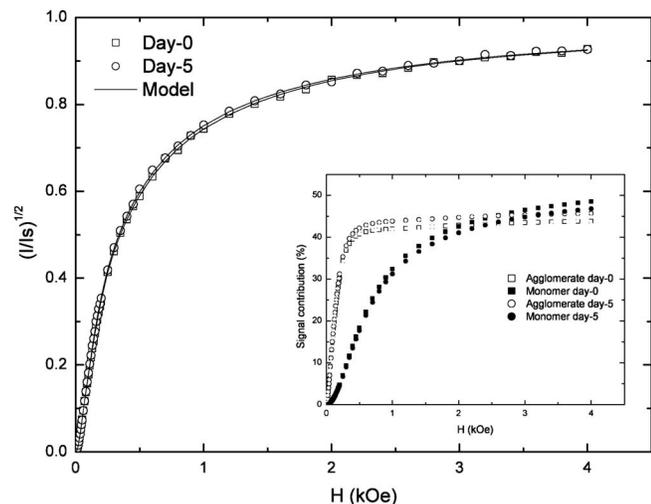


FIG. 2. Normalized SMB signal of DMSA1 sample (1:4 dilution) at day 0 and day 5. Symbols are experimental values, whereas solid lines are the curve fittings using Eqs. (1), (2a), and (2b). The inset shows the obtained contributions of monomers and agglomerates.

sample DMSA2. Solid lines in Figs. 2 and 3 represent the best curve fitting using Eqs. (1), (2a), and (2b). From the curve-fitting procedure we found slight differences (see curves in the inset) in particle texture (monomer and Q -cluster relative contents) of sample DMSA1 due to aging. However, no difference in particle texture was found from the analysis of the SMB of sample DMSA2 due to aging. This finding indicates that the aging of the investigated BMF samples occurs immediately after dilution, i.e., in a time scale much smaller than days. Nevertheless, we found an important difference on the particle texture of the two day 5 aged samples (DMSA1 and DMSA2), as indicated in Fig. 4. Figure 4 presents the $P(Q)$ distribution functions obtained from the fitting of the SMB data with $\langle Q \rangle$ (σ_Q) equals 4.0 (0.36) and 2.0 (0.62) for the day 5 samples (1:4 dilution) DMSA1 and DMSA2, respectively. This finding indicates that the higher the surface grafting coefficient the lower the

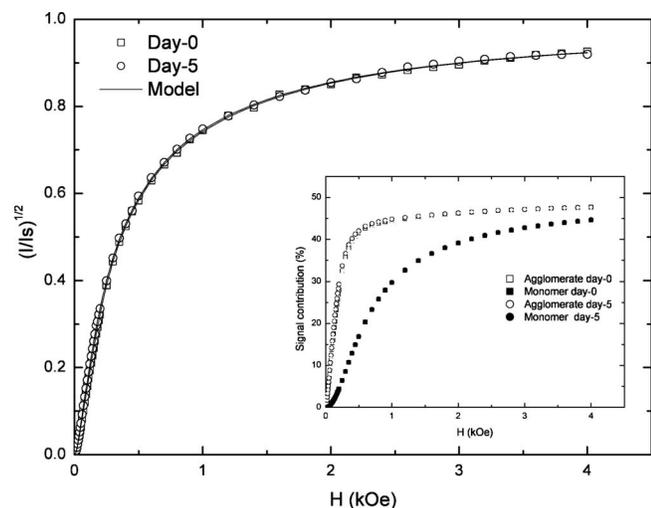


FIG. 3. Normalized SMB signal of DMSA2 sample (1:4 dilution) at day 0 and day 5. Symbols are experimental values, whereas solid lines are the curve fittings using Eqs. (1), (2a), and (2b). The inset shows the obtained contributions of monomers and agglomerates.

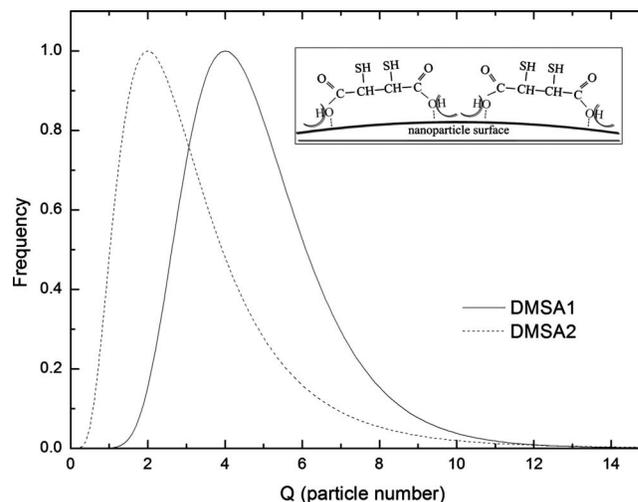


FIG. 4. Distribution function $P(Q)$ of samples DMSA1 and DMSA2 (1:4 dilution) after day 5 aging. The inset illustrates the DMSA orientation while binding at the nanoparticle surface (Ref. 15).

average Q -cluster size value ($\langle Q \rangle$) and higher the Q -cluster size-dispersion value (σ_Q). The inset of Fig. 4 is a schematic representation of the DMSA orientation while approaching the nanoparticle surface for iron complexation.¹⁵

In conclusion, dilution and aging of BMF samples containing DMSA-coated maghemite nanoparticle may change the magnetic texture of the sample, meaning the relative content of monomers and agglomerates. The actual MF sample texture can be more precisely described by the average Q -cluster size value ($\langle Q \rangle$) and average Q -cluster size-dispersion value (σ_Q) values of a log-normal distribution function $P(Q)$. We found changes in both $\langle Q \rangle$ and σ_Q depending on the initial surface grafting coefficient and the degree of dilution the stock samples are submitted to. In addition, changes in $\langle Q \rangle$ and σ_Q due to dilution take place in a time scale much smaller than days. These findings might have huge impact on shelving and diluting MF samples for biological and medical purposes.

This work was partially supported by the Brazilian agencies FINATEC, FAPDF, and MCT/CNPq.

¹M. Klokkenburg, B. H. Erné, J. D. Meeldijk, A. Wiedenmann, A. V. Petukhov, R. P. A. Dullens, and A. P. Philipse, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 185702 (2006).

²S. Y. Yang, Y. H. Chao, and H. E. Horng, *J. Appl. Phys.* **97**, 093907 (2005).

³P. C. Morais, G. R. R. Gonçalves, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, and F. Pelegrini, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 84 (2001).

⁴E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, and V. Cabuil, *Langmuir* **16**, 5617 (2000).

⁵V. Socoliuc, D. Bica, and L. Vekas, *J. Colloid Interface Sci.* **264**, 141 (2003).

⁶P. C. Fannin, C. N. Marin, V. Socoliuc, and G. M. Istrătuță, *J. Magn. Magn. Mater.* **284**, 104 (2004).

⁷P. P. Gravina, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, R. B. Azevedo, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 448 (2005).

⁸S. R. Avelino, F. M. L. Oliveira, A. C. Oliveira, and P. C. Morais, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3692 (2006).

⁹F. M. L. Oliveira, S. R. Avelino, M. T. A. Elói, P. P. Gravina, K. Skeff Neto, E. C. D. Lima, and P. C. Morais, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3689 (2006).

¹⁰P. C. Morais, P. P. Gravina, K. Skeff Neto, and B. M. Lacava, *Thin Solid*

- [Films](#) **515**, 226 (2006).
- ¹¹K. S. Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais, A. R. Pereira, R. B. Azevedo, L. M. Lacava, and Z. G. M. Lacava, [J. Appl. Phys.](#) **89**, 3362 (2001).
- ¹²Z. Di, X. Chen, S. Pu, X. Hu, and Y. Xia, [Appl. Phys. Lett.](#) **89**, 211106 (2006).
- ¹³P. C. Morais, R. L. Santos, A. C. M. Pimenta, R. B. Azevedo, and E. C. D. Lima, [Thin Solid Films](#) **515**, 266 (2006).
- ¹⁴N. Fauconnier, J. N. Pons, J. Roger, and A. Bee, [J. Colloid Interface Sci.](#) **194**, 427 (1997).
- ¹⁵Y. W. Jun, Y. M. Huh, J. S. Choi, J. H. Lee, H. T. Song, S. Kim, S. Yoon, K. S. Kim, J. S. Shin, J. S. Suh, and J. Cheon, [J. Am. Chem. Soc.](#) **127**, 5732 (2005).
- ¹⁶B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, and G. Noyel, [J. Magn. Magn. Mater.](#) **186**, 168 (1998).
- ¹⁷N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, and J. N. Pons, [J. Mol. Liq.](#) **83**, 233 (1999).
- ¹⁸M. Xu and P. J. Ridler, [J. Appl. Phys.](#) **82**, 326 (1997).
- ¹⁹P. P. Gravina, MS thesis, Universidade de Brasília, 2005.

Use of the photoacoustic spectroscopy in the investigation of the dilution process in surface-coated nanoparticles

S.R. Avelino, F.M.L. Oliveira, A.C. Oliveira, P.C. Morais *

Universidade de Brasília, Instituto de Física, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

Available online 22 August 2006

Abstract

In this study photoacoustic spectroscopy was used to investigate the effect of water dilution of a biocompatible magnetic fluid sample upon the nanoparticle surface-coating. The observed spectral features, in the 300–1000 nm wavelength region, are analyzed in terms of three distinct bands (L, S, and C). Band-L, in the spectral range of 650–900 nm, is related to the characteristic coating layer of the magnetic nanoparticle. Band-S, occurring around 470 nm, is related to the metal–polyoxy-hydroxy surface layer built up at the surface during the nanoparticle synthesis. Changes of band-L and band-S features upon water dilution of the stock magnetic fluid sample are discussed in terms of surface reorganization of the DMSA (dimercaptosuccinic acid) surface-coating agent with simultaneous surface release of hydroxyl-groups. The model picture of the surface reorganization is consistent with the picture of disruption of longer chain-like structures into shorter ones as a result of the sample dilution.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.46.+w; 73.61.Tm; 75.50.Mm; 78.20.Hp

Keywords: Colloids; Nanoclusters; Nanocrystals; Nanoparticles; Optical spectroscopy; Photoinduced effects; Adsorption

1. Introduction

In the last decade the rapid growth of nanoscience and nanotechnology has promoted an enormous demand for the engineering of new nanosized materials and systems. Such a trend had pushed the classical nanosized materials characterization techniques up to the limit of their capability. At the same time, methodologies of data analysis have been developed for well-established materials characterization techniques never before used for investigating nanosized materials. The magnetic nanosized-based materials fit within this scenario as they can be used to produce, for instance magnetic nanocomposites [1], magnetic fluids [2], and magnetoliposomes [3].

Magnetic fluid (MF) is a typical nanosized-based material consisting of monodomain magnetic nanoparticles sus-

pending in organic or inorganic liquid carriers, engineered to be an ultra-stable magnetic colloid. The nanoparticle concentration in a typical MF sample may go up to 15% volume fraction [4]. In ionic MFs the colloidal stability is mainly achieved through the electrostatic repulsion among positively or negatively charged nanoparticles [5]. In that case, the surface charge density and the ionic strength of the medium need to be precisely controlled in such a way that electrostatic repulsion does overcome the magnetic dipolar attraction that favors flocculation. In the usual ionic MF low pH aqueous medium sets in a positive charge density at the nanoparticle, due to proton transfer from the medium to the hydroxyl group chemisorbed to the nanoparticle surface. By contrast, negative surface charge density is obtained at high pH values as a result of the proton transfer from the nanoparticle chemisorbed hydroxyl-group out to the aqueous medium, thus leaving behind negatively charged oxygen atoms at the nanoparticle surface. A microscopic model for the pH-dependent surface charge–discharge process in metal oxide-based ionic MFs

* Corresponding author. Tel.: +55 61 32736655; fax: +55 61 32723151.
E-mail address: pcmor@unb.br (P.C. Morais).

involves the proton tunneling across a strongly bonded water layer around the nanoparticle surface [6]. In surface-coated MFs, however, molecular species attached to the nanoparticle surface maintain colloidal stability, once steric repulsion among neighboring coated magnetic nanoparticles overcame the attractive interactions [7]. The outer ends of the surface molecular coating in surface-coated MFs may be either polar or non-polar, thus resulting in stable aqueous-based MFs or stable hydrocarbon-based MFs, respectively. In addition to the nanoparticle electrostatic repulsion and dipolar attraction the thermal energy and the Van der Waals interaction also play an important role in the magnetic colloidal stability. Thermal energy favors colloidal stability by taking magnetic nanoparticles apart while Van der Waals interaction tend to stick nanoparticles together favoring aggregation.

Traditional techniques used in the investigation of MF samples are the static magnetic birefringence [8] and magnetization [9]. Since the beginning of the last decade, however, magnetic resonance has been systematically used as a valuable tool in the investigation of several properties of MFs [10]. More recently Raman spectroscopy emerged as a powerful characterization technique to investigate qualitatively as well as quantitatively nanoparticle surface chemisorbed species. Raman spectroscopy has been used to investigate the interactions of the molecular species chemisorbed at the nanoparticle surface of copper and zinc-ferri-ionic MFs [11]. Also, the single surface-coated MF based on dodecanoic acid (first coating) and diluted in hydrocarbon and the double surface-coated MF based on dodecanoic acid (first coating) following an ethoxylated polyalcohol (second coating) and peptized in water, were investigated using Raman spectroscopy [12]. Even more recently, photoacoustic spectroscopy has been introduced as a very promising characterization technique to investigate MF samples [13]. Despite the simplicity of the photoacoustic spectroscopy the experimental data taken from thin MF films deposited onto flat inert surfaces revealed important details regarding the core nanoparticle properties [14], the surface nanoparticle structure [15], and the nanoparticle coating layer characteristics [16]. In this study we used photoacoustic spectroscopy to investigate the effect of water dilution upon the surface molecular coating of maghemite nanoparticles peptized as biocompatible magnetic fluids. Dimercaptosuccinic acid (DMSA) was used as the surface-coating agent for maghemite nanoparticles suspended in aqueous medium as a magnetic fluid sample. The photoacoustic spectra were recorded at room temperature using optical excitation in the wavelength range of 0.3–1.0 μm . A first approach for the interpretation of the effect of sample dilution upon the photoacoustic spectra will be discussed in the present study.

2. Photoacoustic spectroscopy and magnetic fluids

Photoacoustic (PA) spectroscopy is a well-established experimental technique based on the measurement of the

acoustic signal resulting from the non-radiative de-excitation processes that occur in a material system under excitation by modulated electromagnetic radiation [17]. The PA effect was discovered by Bell about 125 years ago [18], though the theoretical interpretation was given a few decades ago by Parker [19] and the applications to solid materials explored by Rosencwaig and Gersho [20]. In the conventional PA spectroscopy the sample (solid or liquid) to be investigated is placed inside a closed chamber (the photoacoustic cell) filled with a suitable gas. While modulated radiation shines onto the sample surface the generated photoacoustic signal is detected by a sensitive microphone attached to the photoacoustic cell [21]. Fig. 1 shows a schematic representation of the PA experimental setup. All the PA spectra were normalized to the spectra of a highly absorbing (black) film recorded in the same wavelength range (0.3–1.0 μm). In our experimental setup the light from a 150 W Xe lamp is dispersed by a 0.22 m double monochromator (Spex model 1680) and used as the variable wavelength light source. The light is chopped at a frequency of a few hertz, to improve the acoustic signal-to-noise ratio. Although photoacoustic spectroscopy (PAS) has been used as a material characterization technique for over three decades [22], PAS has been only recently used in the investigation of magnetic nanoparticles peptized as MFs [13–16]. Despite the simplicity of the PAS the experimental data taken from the MF samples had revealed important details concerning the core nanoparticle properties, the surface nanoparticle structure, and the nanoparticle coating layer characteristics [13–16].

The photoacoustic features observed from the analysis of magnetic fluid samples have been described in terms of three distinct bands, namely L, S, and C [13]. Band-L, around 0.7 μm , has been associated to the nanoparticle surface-coating layer. Therefore, band-L can be used to probe the chemical group the molecular coating species use to bind at the nanoparticle surface, indicating the surface grafting coefficient of the coating species [23]. Band-S, typically around 0.5 μm , is related to the modified metal-polyoxyhydroxy surface layer built up at the nanoparticle surface during the aqueous chemical synthesis, which is particularly enriched by hydroxyl-groups. In case of metal oxide-based nanoparticles band-S can be quantitatively used to obtain the surface grafting coefficient associated to the surface-

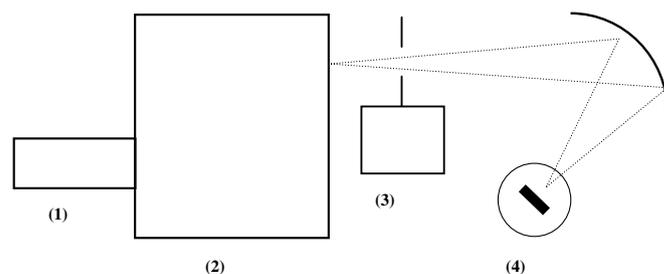


Fig. 1. Typical experimental setup of the photoacoustic experiment: (1) is the lamp, (2) is the monochromator, (3) is the chopper, and (4) is the PA cell.

stabilizing polyoxy-hydroxy layer [23]. Finally, band-C, observed in the low-wavelength side of the spectra (0.3–0.4 μm), is discussed in terms of the core size-dependence of the optical absorption [15]. Here, shifts in the band-C wavelength position are associated to the quantum confinement effect whereas multiplicity in the photoacoustic feature may indicate the energy level structure inside the quantum dot structure [15]. In addition, the wavelength dependence of the PA signal in the band-C region may indicate the dimensionality of the nanosized structure [24].

3. Results

Following the standard procedure described in the literature [25] DMSA-coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, with mean diameter value (core sizes) of 9.3 nm, were synthesized and latter on used to produce a stable biocompatible MF sample. The stock biocompatible MF sample, containing about 1×10^{16} particle/ cm^3 , was stabilized around pH of seven and salinity of 0.9% NaCl (physiological condition). The stock biocompatible MF sample (concentration quoted as 1:1) was used to produce several diluted samples, quoted as 1:2, 1:4, 1:20, 1:50, and 1:100. Sample 1:4, for instance, was produced by mixing one volume of the stock biocompatible MF sample with three volumes of physiological solution. The PA spectra were recorded from the biocompatible MF samples prepared using a two step procedure: firstly depositing a thin liquid film on top of a polished quartz substrate and secondly drying the thin film in air at atmospheric pressure. Following the standard experimental setup the BMF samples were enclosed in a sealed, high-performance, PA cell at atmospheric pressure, coupled to a sensitive microphone. For the six samples investigated, several PA features were observed in the wavelength range of 0.3–1 μm , as shown in Fig. 2.

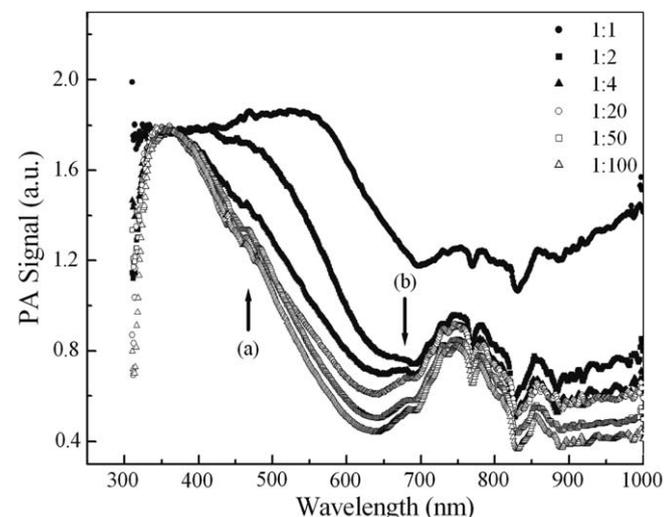


Fig. 2. Photoacoustic spectra of the DMSA-coated maghemite-based stock magnetic fluid sample (1:1) and five magnetic fluid samples obtained from the stock sample after dilution (1:2, 1:4, 1:20, 1:50, and 1:100), in the 0.3–1.0 μm range.

4. Discussion

As previously discussed [13,23] the data shown in Fig. 2 can be analyzed in terms of three distinct bands (band-C, band-S, and band-L), in the wavelength range of our investigation (0.3–1.0 μm). Band-C was observed around 0.36 μm in the biocompatible MF samples, which is about the same intensity for all samples investigated. Band-S was observed around 0.47 μm (see arrow-(a) in Fig. 2), which intensity reduces as the dilution of the biocompatible MF increases (from 1:1 to 1:100). Finally, in the 0.65–0.90 μm region, one observes the complex structure labeled band-L, which changes continuously as the dilution of the biocompatible MF proceeds. Differences and similarities of the features occurring in bands C, S, and L will be discussed as follows. As pointed out above band-C is related to the absorption of the incident light by the core nanoparticle. We should mention that the PA signal scales with the optical absorption coefficient and, under low optical excitation intensities, the PA signal scales linearly with the optical absorption coefficient. Further, the optical absorption edge of most bulk ferrite-based crystals is in the range of 0.3–0.4 μm [26]. At this point it is important to mention that a semiconductor quantum dot model has been successfully used to explain the charge–discharge mechanism as well as the stability of aqueous colloids based on ferrite nanoparticles [27]. Therefore, the main feature of band-C in the PA spectra shown in Fig. 2, particularly the sharp drop of the PA signal at decreasing wavelength, is a signature of the optical processes near the semiconductor absorption edge. Note from Fig. 2 that band-C peaks at about the same wavelength for all the biocompatible MF samples investigated, for dilution is expected to cause little influence upon the energy level inside the 9.3 nm diameter quantum dot structure (core nanoparticle).

Band-S is related to the metal–polyoxy-hydroxy surface layer built up at the ferrite-based nanoparticle surface, which is particularly enriched by hydroxyl-groups [28]. The shoulder around 0.47 μm (see arrow-(a) in Fig. 2) indicates the hydroxyl-group bonded at the nanoparticle surface whereas the shoulder intensity scales with the surface hydroxyl-group grafting coefficient, similar to the observations provided by ionic MF samples [29]. The relatively lower surface-grafting coefficient associated to hydroxyl-groups in the DMSA-coated MF sample, in comparison to ionic MFs, explains the relative reduction of the PA signal intensity of the band-S feature. The interesting aspect related to the band-S provided by the spectra shown in Fig. 2 (see arrow-(a)) is the reduction of the shoulder intensity as the dilution of the MF sample increases. This is a clear indication of the reduction of the surface-grafting coefficient associated to hydroxyl-group. As observed in the PA spectra of Fig. 2 the reduction of the band-S intensity coincides with the onset of a new structure in the lower-wavelength side (around 0.68 μm) of band-L (see arrow-(b) in Fig. 2). Further, the peak-to-valley ratio of this new structure increases as the MF sample dilution increases.

At this point it is important to mention that the features observed in both band-L and band-S are related to d–d transitions between $T_{1g} \leftrightarrow A_{2g}$ (band-S) and $T_{2g} \leftrightarrow A_{2g}$ (band-L) levels.

The explanation of the continuous change in both band-S and band-L features due to the dilution of the biocompatible MF sample, as observed in the PA spectra of Fig. 2, is based on the following arguments. Disruption of longer chain-like structures into shorter ones due to sample dilution exposes the nanoparticle contact area to the solvent. We claim that in the as prepared MF sample the nanoparticle contact area is surface-coated mainly by the hydroxyl-group instead of by the DMSA molecules. This is because the shorter hydroxyl-group allows efficient particle–particle coupling inside the chain-like structure with extra reduction of the free energy. On the other hand, the binding of the DMSA molecule onto the nanoparticle surface is realized via replacement of hydroxyl-groups by one of the two carboxyl-groups, leaving behind the second carboxyl-group plus the two thiol-groups facing the solvent outside. Therefore, the disruption of the chain-like structure with the consequent exposure of the nanoparticle contact area favors the substitution of the left over surface hydroxyl-groups by the nearby unbonded thiol-groups from the DMSA molecules. This model picture explains the reduction of the shoulder intensity around $0.47 \mu\text{m}$ as the dilution proceeds. Likewise, the proposed model picture explains the onset of the new structure in the lower-wavelength side (around $0.68 \mu\text{m}$) of band-L (see arrow-(b) in Fig. 2) as well as its intensity increase as the dilution increases. In support to this view the new structure around $0.68 \mu\text{m}$ appears at shorter wavelengths as compared to the typical band-L features around $0.78 \mu\text{m}$ and $0.86 \mu\text{m}$ and related to the binding of the carboxyl oxygen to the transition-metal ions at the nanoparticle surface. In other words, the binding of the thiol-group onto the nanoparticle surface via the sulfur atom wider the d–d transitions associated to the $T_{2g} \leftrightarrow A_{2g}$ levels.

Recent experiments, performed using different techniques, have revealed disruption of longer chain-like structures into shorter ones as a result of MF dilution. Magnetic resonance experiments performed with surface-coated MF samples have revealed that disruption of longer chain-like structures takes place upon dilution of the sample [30]. Also, disruption of longer chain-like structures (chain of nanoparticles) into shorter chains upon dilution of MF samples explains the birefringence signal in static magnetic birefringence measurements performed using different samples [31].

5. Conclusion

In conclusion, the photoacoustic (PA) spectroscopy has been successfully used to investigate DMSA-coated maghemite-based biocompatible magnetic fluid samples containing nanoparticles with core size around 9.3 nm in diameter. The photoacoustic spectra were used to draw

conclusions about the reorganization of the molecular surface-coating upon dilution of the magnetic fluid sample with the stock sample solvent. Upon sample dilution the reduction of the PA signal intensity in the band-S followed by the onset of a new structure located in the lower-wavelength side of the band-L is explained via a reorganization process of the nanoparticle surface molecular coating. As a result of sample dilution longer chain-like structures break down into shorter ones, thus exposing the surface contact area to the solvent. The photoacoustic data are explained once one assumes the replacement of the exposed surface hydroxyl-group by the nearby thiol-group from the DMSA molecule.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Brazilian agencies FINATEC and CNPq.

References

- [1] E. Strable, J.W.M. Bulte, B. Moskowitz, K. Vivekanandan, M. Allen, T. Douglas, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2201.
- [2] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima, *J. Magn. Mater.* 225 (2001) 37.
- [3] M. De Cuyper, M. Hødenius, Z.G.M. Lacava, R.B. Azevedo, M.F. Da Silva, P.C. Morais, M.H.A. Santana, *J. Colloid Interf. Sci.* 245 (2002) 274.
- [4] B. Berkovski, V. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, UNESCO Series of Learning Materials, New York, NY, 1996.
- [5] R. Massart, *IEEE Trans. Mag.* 17 (1981) 1247.
- [6] Q. Fanyao, P.C. Morais, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 8588.
- [7] N. Buske, *Prog. Coll. Pol. Sci.* 95 (1994) 175.
- [8] S.R. Wilson, P.J. Ridler, B.R. Jennings, *J. Phys. D Appl. Phys.* 29 (1996) 885.
- [9] P.C. Morais, B.M. Lacava, A.F. Bakuzis, L.M. Lacava, L.P. Silva, R.B. Azevedo, Z.G.M. Lacava, N. Buske, W.C. Nunes, M.A. Novak, *J. Magn. Mater.* 226 (2001) 1899.
- [10] A.L. Tronconi, P.C. Morais, F. Pelegrini, F.A. Tourinho, *J. Magn. Mater.* 122 (1993) 90.
- [11] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, *J. Magn. Mater.* 201 (1999) 105.
- [12] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2894.
- [13] A.C. Oliveira, A.L. Tronconi, N. Buske, P.C. Morais, *J. Magn. Mater.* 252 (2002) 56.
- [14] J.G. Santos, L.B. Silveira, A. C Oliveira, P.C. Morais, *J. Phys. IV* 125 (2005) 27.
- [15] P.C. Morais, A.C. Oliveira, A.L. Tronconi, C. Gansau, T. Goetze, N. Buske, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 2654.
- [16] P.C. Morais, A.L. Tronconi, A.C. Oliveira, R.L. Santos, E.C.D. Lima, *J. Phys. IV* 125 (2005) 505.
- [17] A. Rosencwaig, A. Gersho, *Science* 190 (1975) 556.
- [18] A.G. Bell, *Am. J. Sci.* 20 (1880) 305.
- [19] J.G. Parker, *Appl. Opt.* 12 (1973) 2974.
- [20] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 64.
- [21] A. Rosencwaig, *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic, London, 1977.
- [22] A. Rosencwaig, *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley, New York, 1980.
- [23] A.L. Tronconi, A.C. Oliveira, E.C.D. Lima, P.C. Morais, *J. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 2335.

- [24] P.C. Morais, A.C. Oliveira, A.L. Tronconi, R.L. Santos, E.C.D. Lima, *J. Phys. IV* 125 (2005) 505.
- [25] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gönert, M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 399.
- [26] Y.-M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley, New York, 1997.
- [27] Q. Fanyao, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5232.
- [28] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, *Biomol. Eng.* 17 (2001) 41.
- [29] P.C. Morais, A.L. Tronconi, A.C. Oliveira, *Eur. Cells Mater.* 3 (S2) (2002) 19.
- [30] P.C. Morais, G.R.R. Gonçalves, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, N. Buske, *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 3225; L.B. Silveira, J.G. Santos, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, P.C. Morais, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 2642; G.R.R. Gonçalves, A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 142.
- [31] K. Skeff Neto, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, A.R. Pereira, R.B. Azevedo, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3362; A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, L.P. Silva, R.B. Azevedo, P.C. Morais, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 891; A.R. Pereira, G.R.R. Gonçalves, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, R.B. Azevedo, K. Skeff Neto, *IEEE Trans. Magn.* 37 (2001) 2657.

The influence of the nanoparticles dilution upon the structure of molecular-coated magnetic fluid

F.M.L. Oliveira ^a, S.R. Avelino ^a, M.T.A. Elói ^a, P.P. Gravina ^a, K. Skeff Neto ^a,
E.C.D. Lima ^b, P.C. Morais ^{a,*}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

^b Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 74001-970, Goiânia-GO, Brazil

Available online 2 August 2006

Abstract

In this study the transmitted light intensity of three biocompatible magnetic fluid samples based on dimercaptosuccinic-coated maghemite nanoparticles was investigated using the typical birefringence experimental setup. The field dependence of the transmitted light intensity follows the typical second-order Langevin profile as the nanoparticle volume fraction reduces by dilution of the stock sample. As the stock sample is diluted the field dependence of the transmitted light intensity is analyzed in terms of changes in the sample morphology which is described by a distribution function of the chain-like structure length.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 47.65.Cb; 61.46.Df; 42.25.Lc

Keywords: Colloids; Nanoclusters; Nanocrystals; Nanoparticles

1. Introduction

Magnetic fluids (MFs) are highly-stable colloidal suspensions containing isolated and/or chain-like structured nanometer-sized magnetic particles dispersed in polar or non-polar solvents [1]. A key aspect for magnetic fluid colloidal stability is the balance between repulsive and attractive interactions among the nanoparticles. Besides the thermal motion, steric [1] and electrostatic [2] repulsive interactions work against Van der Waals [3] and dipolar [4] attractive interactions. For the purpose of biological and biomedical applications biocompatible magnetic fluids (BMFs) were developed from molecular-coated magnetic nanoparticles peptized in physiological medium. Colloidal stability in BMFs is provided by a combined action of steric and electrostatic repulsive interactions. Multifunctional bioactive molecules such as citric acid, polyaspartic acid,

and dextran are frequently used as efficient surface coating agents [5]. However, biocompatibility goes far beyond the physico-chemical aspects, requiring in addition, low toxicity and safe biological disposable routes, among others [6].

In this study, static magnetic birefringence measurements were used to investigate the morphology of a BMF sample based on maghemite nanoparticles surface-coated with dimercaptosuccinic acid (DMSA). Maghemite or magnetite nanoparticles surface-coated with DMSA and dispersed in physiological medium has been widely tested and proved to be a standard biocompatible magnetic fluid sample [6–11]. Static magnetic birefringence (SMB) has been established as an excellent technique to investigate particle-chain formation and particle-chain disruption in magnetic fluid samples [12–14]. Besides SMB measurements valuable data regarding the MF properties have been provided by other experimental techniques. Magnetic resonance, for instance, has been proved to be a powerful experimental technique for the investigation of MF samples regarding the nanoparticle chain disruption of longer structures down to shorter ones upon dilution [15,16].

* Corresponding author. Tel.: +55 61 32736655; fax: +55 61 32723151.
E-mail address: pcmor@unb.br (P.C. Morais).

The focus here is the effect of the sample dilution upon the average size of the nanoparticle-based chain-like structures. Once dilution of stock samples of magnetic fluids, up to two orders of magnitude, is a standard procedure during *in vivo* tests the average size and fraction of nanoparticle-based chain-like structures may have an enormous impact on the biomedical applications of BMFs. In our experiments, dilution was realized by adding physiological solution to the MF stock sample in order to preserve the samples biocompatibility.

2. Experimental procedures

The maghemite-based BMF sample used in the present study was prepared using the two-step chemical route described in the literature [17]. Shortly, in the first step, magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles were produced by co-precipitating Fe(II) and Fe(III) in alkaline medium, following oxidation into maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by aeration. In the second step the as-produced maghemite nanoparticles were dispersed in DMSA aqueous solution. The pH was immediately adjusted to pH5 with NaOH solution. The suspension was kept under stirring for 30 min and then isolated from the supernatant by centrifugation. The DMSA excess was removed by washing the precipitate with acetone and deionized water. After drying the precipitate under a nitrogen stream, the nanoparticles were peptized in 0.9% NaCl aqueous solution under stirring, while the pH was adjusted to around pH7. Finally, a stable BMF was obtained after centrifugation. The stock BMF sample containing 1.5×10^{17} particle/cm³ (obtained from SMB technique) was diluted in physiological solution (1:1, 1:3, and 1:10) in order to produce three BMF samples for our investigations. The particles mean size was obtained from X-ray diffraction data (9.3 nm).

The room-temperature SMB data were obtained using a home-made system consisting of a chopped laser beam (632 nm) crossing perpendicularly the sample cell (1-mm-thick optical path) before illuminating the photodetector [18]. The sample cell consists of a double goniometer-like device that allows full angular rotation of both polarizer and analyzer and it is mounted in the gap of an electromagnet. The laser beam and the applied external magnetic field are perpendicular to one another, whereas the polarizer was kept perpendicular to the analyzer. In our experimental setup the transmitted light intensity (I) is recorded as a function of the applied external field (H). At this point one should remind that in the conventional SMB experimental setup the transmitted light intensity (I) scales with the birefringence signal (Δn) according to $\Delta n \approx \sqrt{I}$.

3. Results

Symbols in Fig. 1 show the normalized SMB experimental data regarding the three samples used in this study. The model used to fit the data shown in Fig. 1 is a recent extension of the model elaborated by Skeff Neto et al. [12], in

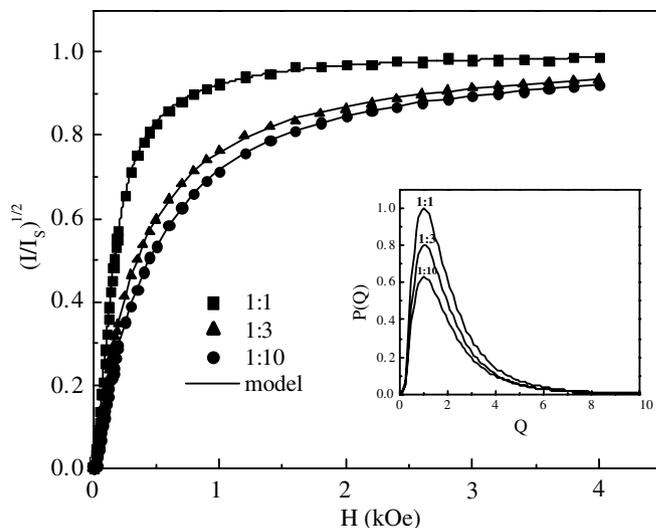


Fig. 1. Square-root of the transmitted light intensity ($I_s^{1/2}$) versus field (H) for the DMSA-coated maghemite-based MF samples. Symbols represent the experimental data whereas the solid lines represent the best fit according to Eq. (1). The inset shows the results of $P(Q)$ distribution functions for the samples.

which the field dependence of the magnetic permeability associated to agglomerates (dimers, trimers, tetramers, etc.) is taken into account. In a recent analysis, however, Gravina [19] described the effect of the magnetic fluid sample morphology (chain-like structures of monomers) via a continuous distribution function. In other words, instead of a discrete contribution (summation) of Q -mers (dimers, trimers, tetramers, ...) weighted by their own frequencies (C_Q) as described in Ref. [12], Gravina [19] introduced the lognormal distribution function describing the frequency versus the length of the chain-like structure. At this point we should emphasize that different attempts to describe the chain-like profile in magnetic fluid samples has been put forward recently [20–22]. Huang and Lai [20] found an exponential decay of the frequency of chain-like structures composed of identical units as the length of the chain increases. On the other hand, recent atomic force microscopy (AFM) analysis of nanosized spherically-shaped proteins revealed the presence of multimetric states [23]. Evaluation of one- and two-dimensional parameters from the multimetric states using the AFM data showed a lognormal-like distribution [23]. The normalized SMB signal ($\Delta \bar{n} = \Delta n / \Delta n_s$) is written as usual:

$$\Delta \bar{n} = \int \int C_Q \Delta n_Q(H, D) D^3 P(D) P(Q) dD dQ, \quad (1)$$

with

$$\Delta n_Q(H, D) = \left[1 - \frac{3}{\xi_Q} \coth \xi_Q + \frac{3}{\xi_Q^2} \right], \quad (2)$$

where $\xi_1 = (\pi/6) M_S D^3 H / kT$ and $\xi_Q = Q M_S \xi_1 [1 + \beta \phi M_S C_Q F(H)]$ for $Q > 1$. M_S , β , ϕ , D are, respectively, the magnetization of saturation, a constant, volume fraction, and the diameter. The integral in Eq. (1) is carried out over both

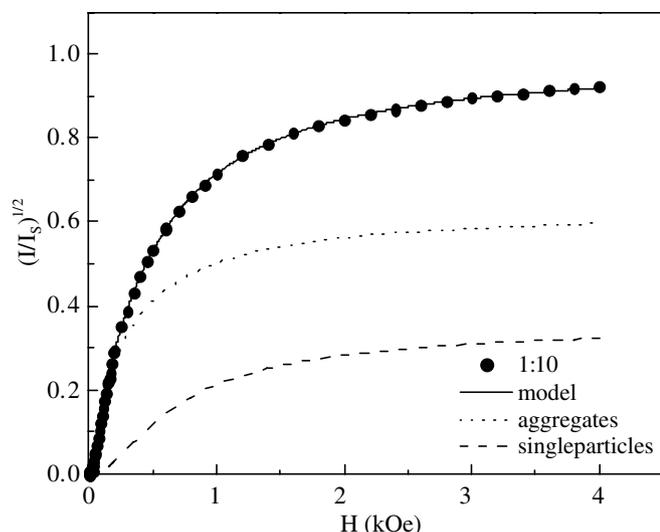


Fig. 2. Comparative contribution between single particles and aggregates for SMB signal for a diluted sample (1:10). Dashed line represents single particles contribution whereas dotted represents particles aggregates.

the particle diameter distribution $P(D)$ and the chain-length distribution $P(Q)$ constrained by $\int C_Q P(Q) dQ = 1$ [19].

4. Discussion

Nonlinear least squares fitting of the SMB signal ($\Delta n \approx \sqrt{I}$) using Eq. (1) yield values of the saturation magnetization, sample volume fraction, and average particle diameter in good agreement with the values found directly from previous evaluation of the sample using different techniques. Solid lines in Fig. 1 (inset) represent the $P(Q)$ distribution functions obtained from the analysis of the SMB data using Eq. (1). Besides the excellent agreement between the experimental data and the fitting procedure shown in Fig. 1 the obtained $P(Q)$ distribution functions (see inset in Fig. 1) show a systematic trend. As the sample is diluted, there were no significant change on standard deviation of $P(Q)$ curve and no shift of the peak position around $Q = 1$. In addition, it was observed that the fraction of particles agglomerates which contributes to SMB signal reduced with sample dilution. Fig. 2 shows the contributions from single particles and particles aggregates to SMB signal.

5. Conclusion

In conclusion, the analysis presented in this study shows that the explanation of the static magnetic birefringence data is better accomplished within the model picture that takes into account the magnetic fluid sample morphology via a continuous distribution function (lognormal function

for instance) for the nanoparticle chain-length instead of a discrete description using Q -mers (dimers, trimers, tetramers, ...). Within this description we found the reduction of the fraction of the chain-like structure as the stock magnetic fluid sample is diluted. This finding may have an important impact on the *in vivo* applications of the biocompatible magnetic fluids, once drug delivery systems based on biocompatible magnetic fluids can be engineered to reach peripheral vessels.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Brazilian agencies FINATEC and CNPq.

References

- [1] R.E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, Cambridge University, New York, 1985.
- [2] G.M. Bell, S. Levine, L.N. McCartney, J. Colloid Interf. Sci. 33 (1970) 335.
- [3] H.C. Hamaker, Physica IV 10 (1937) 1058.
- [4] C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, T. Zemb, Langmuir 12 (1996) 3516.
- [5] P.C. Morais, R.L. Santos, A.C.M. Pimenta, R.B. Azevedo, E.C.D. Lima, Thin Solid Films, in press.
- [6] A. Halbreich, J. Roger, J.N. Pons, D. Geldwerth, M.F. Da Silva, M. Roudier, J.C. Bacri, Biochimie 80 (1998) 379.
- [7] C. Sestier, M.F. Da Silva, D. Sabolovic, J. Roger, J.N. Pons, Electrophoresis 19 (1998) 1220.
- [8] S.B. Chaves, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, O. Silva, F. Pelegrini, N. Buske, C. Gansau, P.C. Morais, R.B. Azevedo, IEEE Trans. Magn. 38 (2002) 3231.
- [9] L.P. Silva, S. Kuckelhaus, M.H.A. Guedes, Z.G.M. Lacava, A.C. Tedesco, P.C. Morais, R.B. Azevedo, J. Magn. Magn. Mater. 289 (2005) 463.
- [10] M.P. Garcia, V.N. Veloso, Z.G.M. Lacava, P.C. Morais, R.B. Azevedo, J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 277.
- [11] S.B. Chaves, L.P. Silva, Z.G.M. Lacava, P.C. Morais, R.B. Azevedo, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10Q917.
- [12] K. Skeff Neto, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, A.R. Pereira, R.B. Azevedo, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3362.
- [13] J. Li, B. Zhao, Y. Lin, X. Qiu, X. Ma, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1128.
- [14] H.E. Horng, C.Y. Hong, S.Y. Yang, H.C. Yang, Appl. Phys. Lett 82 (2003) 2434.
- [15] L.B. Silveira, J.G. Santos, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, P.C. Morais, IEEE Trans. Magn. 39 (2003) 2642.
- [16] G.R.R. Gonçalves, A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, P.C. Morais, J. Magn. Magn. Mater. 289 (2005) 142.
- [17] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve, Chem. Mater. 8 (1996) 2209.
- [18] M. Xu, P.J. Ridler, J. Appl. Phys. 82 (1997) 326.
- [19] P.P. Gravina, MSc. thesis, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil, 2005.
- [20] J.Y. Huang, P.Y. Lai, Physica A 281 (2000) 105.
- [21] P. Licinio, J. Magn. Magn. Mater. 252 (2002) 238.
- [22] A.V. Teixeira, I. Morfin, F. Ehrburger-Dolle, C. Rochas, E. Geissler, P. Licinio, P. Panine, Phys. Ver. E 67 (2003) 021504.
- [23] L.P. Silva, R.B. Azevedo, P.C. Morais, M.M. Ventura, S.M. Freitas, Proteins 61 (2005) 642.